

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A
PERMEABILIDADE DE SOLOS PERCOLADOS POR
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO**

Mariana Moller de Limas

**Florianópolis, (SC)
JUNHO/2008.**

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A
PERMEABILIDADE DE SOLOS PERCOLADOS POR
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO**

Mariana Moller de Limas

Trabalho apresentado à Universidade Federal
de Santa Catarina para Conclusão do Curso de
Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental

Orientador
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Co-orientador
MSc. Carlos José de Amorim Júnior

FLORIANÓPOLIS, (SC)
JUNHO/2008

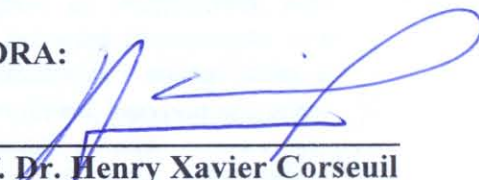
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A PERMEABILIDADE
NA ZONA NÃO SATURADA DE SOLOS ARGILOSOS PERCOLADOS POR
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO**

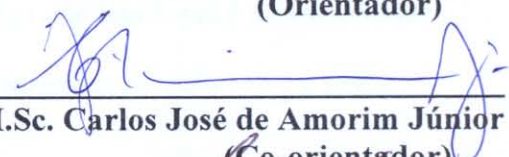
MARIANA MOLLERI DE LIMAS

**Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos
para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental–TCC II**

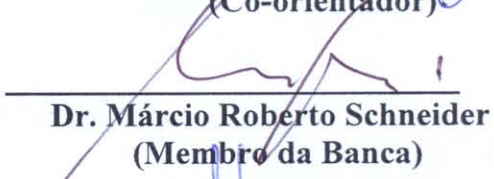
BANCA EXAMINADORA:



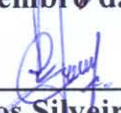
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
(Orientador)



M.Sc. Carlos José de Amorim Júnior
(Co-orientador)



Dr. Márcio Roberto Schneider
(Membro da Banca)



Dr. José Carlos Silveira de Oliveira
(Membro da Banca)

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JUNHO/2008.**

“Se antes de cada ato nosso nos puséssemos a prever todas as conseqüências dele, a pensar nelas a sério, primeiro as imediatas, depois as prováveis, depois as possíveis, depois as imagináveis, não chegaríamos sequer a mover-nos de onde o primeiro pensamento nos tivesse feito parar. Os bons e os maus resultados dos nossos ditos e obras vão-se distribuindo, supõe-se que de uma forma bastante uniforme e equilibrada, por todos os dias do futuro, incluindo aqueles, infindáveis, em que já cá não estaremos para poder comprová-lo, para congratular-nos ou pedir perdão, aliás, há quem diga que isso é que é a imortalidade de que tanto se fala.”

José Saramago

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Heriberto e à minha mãe Leonete, por me ensinarem com muito amor a valorizar todas as oportunidades desta vida, e por fazerem dos meus projetos (até os mais simples) os seus maiores sonhos. Esta vitória também é de vocês.

À minha irmã amada Lezinha, por me achar a pessoa mais fantástica do mundo e, ao mesmo tempo, lembrar-me que “todo mundo erra”, inclusive eu.

Ao meu namorado, meu amor, meu amigo Marcelo, por todos (e tão intensos) os momentos juntos nestes mais de 4 anos. Obrigada, meu amor, por me fazer sentir o teu coração sempre junto com o meu...mesmo do outro lado do oceano.

Aos amigos, que são a família que escolhemos. Em especial, às minhas amigas-irmãs Amandinha, Marina e Tha, aos companheiros insubstituíveis de trabalho e madrugadas intermináveis – Rô e Din – e às “peruas” mais amadas, que além da amizade na vida me ajudaram muito nos meus trabalhos de pesquisa – Bia e Gé.

À minha família de Brusque, por sempre achar que eu estudava demais e que merecia relaxar (mesmo quando eu tinha dúvida se isso era mesmo verdade!).

Ao Carlitos, por ser um grande amigo, antes de tudo, e por ter demonstrado ser também um grande mestre. Obrigada de coração por ter aceitado este desafio com tamanho carinho e dedicação – eu não poderia ter escolhido no mundo todo melhor co-orientador!

Ao professor Henry e à toda equipe do Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas da Universidade Federal de Santa Catarina (REMAS), por partilharem comigo nesses 3 anos de bolsa muitos conhecimentos – importantíssimos para a profissão e para a vida. Em particular, às pessoas com as quais trabalhei mais diretamente: Marildete, Deise Maria, Ana Mamona e, principalmente, ao Alichô, por transformar seus (nossos) momentos de loucura em motivos de risos e alegria.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma com a pesquisa *Avaliação da Eficiência de Impermeabilização de Bacias de Contenção de Terminais de Armazenamento de Petróleo e Derivados*, desenvolvida devido à uma parceria entre o REMAS, a TRANSPETRO/PETROBRAS e o CENPES/PETROBRAS.

À Universidade Federal de Santa Catarina, e ao CNPq, que me proporcionaram esta formação.

À banca examinadora, pela atenção dedicada ao meu trabalho.

RESUMO

Em terminais de armazenamento de petróleo, uma das alternativas empregadas para proteger solos e águas subterrâneas é a aplicação de solos argilosos compactados em bacias de contenção. Devido às características distintas dos produtos armazenados e devido aos argilominerais presentes nos solos argilosos (que interagem com os líquidos percolados e modificam a sua permeabilidade) se faz necessário avaliar os fatores que influenciam a permeabilidade a estes produtos. Neste trabalho, verificou-se a influência da mobilidade e da polaridade do líquido percolado relacionada à presença de argilominerais na permeabilidade dos solos. Avaliou-se também a equação proposta por Nutting (1930) para o cálculo da permeabilidade intrínseca, propriedade inerente ao meio que influenciaria diretamente a permeabilidade do solo. Os resultados encontrados apontaram a importância da mobilidade do líquido na permeabilidade do solo, conforme observado por Nutting (1930). Entretanto, este parâmetro apresentou maior influência na ausência de argilominerais expansivos. Solos com argilominerais de alta expansibilidade tenderam a possuir permeabilidade influenciada também pela polaridade dos líquidos, representada pela constante dielétrica. Desta forma, se faz necessário que estes parâmetros sejam analisados em conjunto na avaliação da permeabilidade de solos providos de argilominerais.

ABSTRACT

In oil storage terminals, one of the alternatives employed to protect soil and groundwater is the application of compressed clay soil in secondary containments. Due to the distinct characteristics of the stored products and to the clay minerals in clay soils (which interact with leachate and modify its permeability), it is necessary to assess the factors influencing the permeability of these products. This work verified the influence of mobility and polarity of the leachate in relation to presence of clay minerals in soil permeability. In addition, it evaluated the equation proposed by Nutting (1930) for calculating the intrinsic permeability, an inherent property that would directly influence soil permeability. The results point towards the importance of liquid mobility in soil permeability, as observed by Nutting (1930). However, this parameter was found to have greater influence in the absence of expansive clay. Highly expansive clay soils had their permeability influenced by liquid polarity, represented by the dielectric constant. Therefore, all these parameters must be taken into account in evaluating the permeability of clay soils.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1.Contextualização.....	10
1.2.Objetivos.....	11
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
2.1. Caracterização de Solos Granulares e Argilosos.....	11
2.1.1.Solos Granulares.....	14
2.1.2.Solos Argilosos	14
2.2. Propriedades Físicas dos Fluidos.....	23
2.3.Permeabilidade em Meios Granulares e Argilosos.....	24
3.METODOLOGIA.....	29
3.1.Áreas de Estudo.....	29
3.2.Procedimentos experimentais.....	30
3.3.Tratamento dos dados experimentais.....	33
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1. Caracterização dos Solos das Bacias de Contenção.....	34
4.1.1. Granulometria.....	34
4.1.2.Presença de argilominerais.....	36
4.1.3.Permeabilidade.....	37
4.2. Análise dos fatores que influenciam a permeabilidade dos solos.....	38
4.2.1.Argilominerais presentes nos solos.....	38
4.2.2. Propriedades dos fluidos	41
4.2.3.Avaliação da permeabilidade intrínseca de Nutting.....	46
5.CONCLUSÕES.....	52
6.BIBLIOGRAFIA.....	55
ANEXOS.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Classificação textural simplificada.....	12
Figura 2.2 - Curva Granulométrica.....	13
Figura 2.3 - Desenho esquemático de solo bem graduado.....	13
Figura 2.4 - Desenho esquemático de solo de graduação uniforme.....	13
Figura 2.5 - Desenho esquemático de solo de graduação aberta.....	13
Figura 2.6 - Areia Compactada.7.....	14
Figura 2.7 - Areia fofa.	14
Figura 2.8 - Filossilicatos.....	15
Figura 2.9 - Octaedro $Al_2(OH)_6$	15
Figura 2.10 - Tetraedro SiO_4	15
Figura 2.11 – Estrutura bilaminar.....	16
Figura 2.12 – Estrutura trilaminar.....	16
Figura 2.13 – Superfícies internas e externas da caulinita e da esmectita.....	17
Figura 2.14 - Comportamento das argilas em baixo e alto pH.....	19
Figura 2.15 - Modelo de dupla-camada eletrônica de Stern.....	20
Figura 2.16 - Diferença estrutural entre caulinita, nacrita e dicrita.....	22
Figura 3.1 - Permeâmetros utilizados nos ensaios de permeabilidade.....	32
Figura 3.2 - Desenho esquemático de gráfico do tipo diagrama de caixa.....	33
Figura 4.1 - Granulometria por terminal e geral das amostras de solo analisadas.....	35
Figura 4.2 - Porcentagem das texturas de solo nas amostras analisadas.....	36
Figura 4.3: Permeabilidades das amostras de solo quanto ao fluido percolado.....	37
Figura 4.4-Permeabilidade relacionada à presença de argilominerais expansivos.....	39
Figura 4.5-Porcentagem de argila nas amostras com argilominerais expansivos.....	40
Figura 4.6: Porcentagem de finos nas amostras com argilominerais de alta expansibilidade.....	41
Figura 4.7 -Permeabilidade das amostras de solo relacionada à mobilidade dos líquidos.....	43
Figura 4.8: Permeabilidade das amostras de solo relacionada à constante dielétrica dos líquidos.....	45
Figura 4.9-Permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade ao produto e à água, sem distinção quanto à presença de argilominerais.....	47
Figura 4.10-Permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade ao produto e à água, em solos com argilominerais expansivos e com argilominerais pouco expansivos.....	48
Figura 4.11- Relação entre a permeabilidade experimental e a permeabilidade teórica ao produto de acordo com a constante dielétrica.....	50
Figura 4.12 - Relação entre a permeabilidade experimental e a permeabilidade teórica ao produto de acordo com a presença ou ausência de argilominerais expansivos.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Escala Granulométrica para Classificação de Solos.....	11
Tabela 2-2 - Superfície Específica de Alguns Argilominerais ou Solos.....	18
Tabela 2-3- Capacidade de troca catiônica de algumas argilas.....	20
Tabela 3-1 Número de amostras de solo coletadas de cada terminal.....	31
Tabela 4-1- Porcentagem de amostras com argilominerais expansivos nos terminais.	37
Tabela 4-2 - Características dos Líquidos Permeados.....	42
Tabela 1 - Resultados de permeabilidade (K) das amostras de solo.....	60
Tabela 2- Resultados do cálculo da permeabilidade intrínseca (k).....	66
Tabela 3- Resultados de permeabilidade experimental e teórica ao produto.....	71

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização

Na Declaração do Milênio (2000), os Estados-Membros da Organização das Nações Unidas (ONU) assumiram o compromisso de reduzir à metade, até 2015, a porcentagem da população que não tem acesso à água potável. Em meio a este cenário, a importância das águas subterrâneas como fonte de água potável torna-se evidente pois estas representam mundialmente cerca de 96% da água doce disponível no planeta.

Por outro lado, de acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo - CETESB (2006), o crescimento urbano-industrial tem levado à crescente descoberta de novos produtos químicos (aproximadamente 85.000 substâncias são utilizadas comercialmente em nosso cotidiano). A manipulação inadequada dessas substâncias é uma grande ameaça ao meio ambiente, pois aumenta a potencialidade de contaminação de solos e águas subterrâneas.

No Brasil, mais precisamente no Estado de São Paulo, por exemplo, a última atualização do Cadastro de Áreas Contaminadas da CETESB (2007) contabilizou um total de 2.272 casos de derramamentos em tanques de armazenamento subterrâneo de produtos químicos, considerando todas as etapas do gerenciamento dos produtos. Além disso, a Agência Nacional de Petróleo (2007) conta com 1.413 tanques de armazenamento de petróleo e derivados em todo o país, armazenando cerca de 11.647.230 m³ de produto. Estes números revelam o grande potencial de risco de contaminação por petróleo e derivados.

Em terminais de armazenamento e distribuição de petróleo, uma das alternativas mais viáveis economicamente para evitar a contaminação de solos e águas subterrâneas é a aplicação de solos argilosos compactados em bacias de contenção. As bacias de contenção são construídas ao redor dos tanques verticais de armazenamento para conter eventuais vazamentos, e o solo argiloso é utilizado como material impermeabilizante das bacias por sua eficiência comprovada na retenção de água e por seu baixo custo de implantação.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 17505-2/2006) recomenda que os diques e bacias de contenção de tanques verticais de armazenamento tenham coeficiente de permeabilidade máximo de 10⁻⁶ cm/s, referenciado à água a 20°C, ou de 10⁻⁴ cm/s (também referenciado à água a 20°C) para as bacias de contenção que possuam canaletas de drenagem com área de escoamento mínimo de 900 cm². Entretanto, autores como Oliveira (2001), Melegari (2005) e Amorim Júnior (2007) questionam esses critérios de impermeabilização de bacias de contenção referenciados à água, uma vez que os produtos armazenados nos tanques possuem propriedades muito diferentes da água, e assim apresentam comportamento distinto ao percolar o solo. Desta forma, este trabalho, resultado de uma parceria entre o Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (REMAS), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), entre a TRANSPETRO/PETROBRAS e o CENPES/PETROBRAS, visa contribuir com as pesquisas sobre a eficiência de impermeabilização de solos argilosos em bacias de contenção de derivados de petróleo, por meio do melhor entendimento dos fatores que regem a percolação de líquidos na subsuperfície.

1.2. Objetivos

O objetivo desta pesquisa é avaliar os fatores que influenciam o fluxo de produtos orgânicos em solos, sobretudo em meios contendo argila, a partir do estudo de caso de bacias de contenção de sete terminais de armazenamento de petróleo e derivados. Para isto, são objetivos específicos:

- caracterizar as amostras de solo quanto à sua granulometria, presença de argilominerais e permeabilidade aos produtos orgânicos e à água;
- verificar a influência das características do produto permeado (densidade, viscosidade e constante dielétrica) na permeabilidade do solo;
- avaliar a influência dos argilominerais na permeabilidade dos solos;
- aplicar a Equação de Nutting para o cálculo da permeabilidade aos produtos orgânicos, principalmente em meios contendo argilominerais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Caracterização de Solos Granulares e Argilosos

Segundo Caputo (1973), o solo pode ser definido como material não consolidado que provém das rochas por intemperismo. Dentre os vários tipos de classificação, os solos podem ser nomeados pela fração granulométrica dominante e subdominante. A importância da granulometria dos solos em seus parâmetros hidráulicos é relatada por vários autores como Macambira (2002), que verificou em sua pesquisa uma tendência de diminuição da condutividade hidráulica com o aumento da porcentagem de argila no solo. Para a classificação granulométrica, várias escalas podem ser empregadas. No Brasil, uma das mais comumente utilizadas é a escala granulométrica ABNT NBR 6502 (Tabela 2-1).

Tabela 2-1 - Escala Granulométrica para Classificação de Solos

	Argila (mm)	Silte (mm)	Areia (mm)	Pedregulho (mm)
ABNT (NBR 6502)	até 0,005.	0,005 a 0,05.	0,05 a 0,42 (fina); 0,42 a 2 (média); 2 a 4,8 (grossa).	4,8 a 76.

Após a realização de ensaios granulométricos, um diagrama trilinear (ou triangular) permite a classificação textural dos solos considerando-se as porcentagens das frações de areia, silte e argila obtidas. Uma simplificação do diagrama trilinear para classificação textural dos solos, sugerida por Prado (1995), é apresentada a seguir (Figura 2.1).

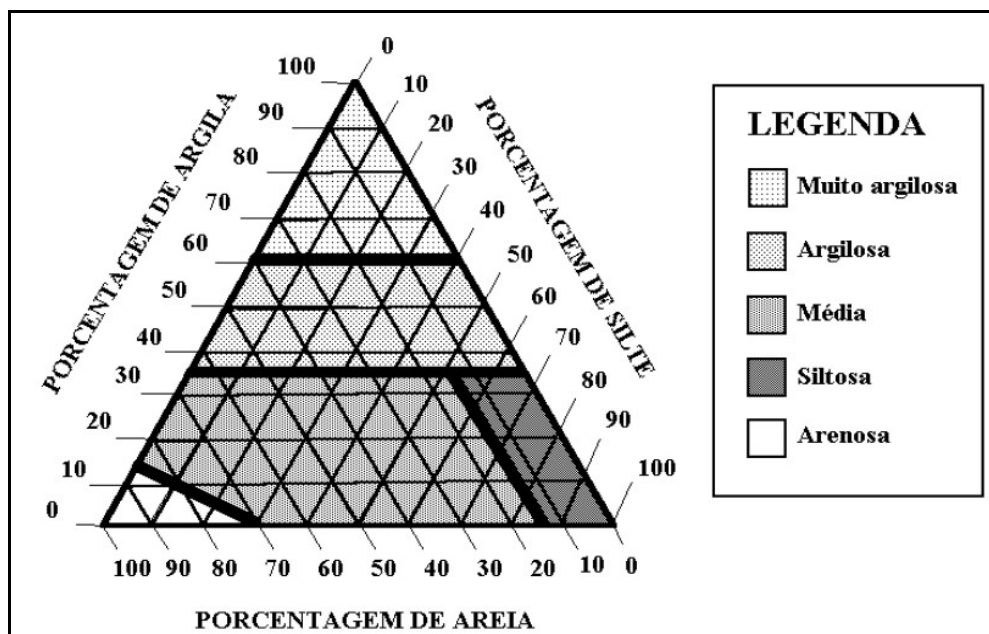


Figura 2.1: Classificação textural simplificada
 FONTE: Gameiro (1997). Adaptado de Prado (1995).

Além do diagrama trilinear textural, pode-se classificar o solo por meio de sua curva granulométrica, que define a distribuição das diferentes dimensões das partículas encontradas segundo a escala empregada. Esta curva é traçada por pontos em um diagrama semi-logarítmico, no qual, sobre os eixos das abscissas, são marcados os logarítmicos das dimensões das partículas e, sobre o eixo das ordenadas, as porcentagens em massa dos grãos de diâmetros inferiores aos da abscissa correspondente. Neste caso, a fração predominante dará nome ao solo, que será adjetivado pela fração imediatamente inferior em termos percentuais.

Terzaghi (1945) afirma que a característica geral dos solos de granulação variada é determinada quase que exclusivamente pelas propriedades dos constituintes de menor dimensão. Para o pesquisador, solos que contêm uma alta proporção de partículas arenosas (70 a 80 %) possuem propriedades coesivas e plásticas consideráveis se estiverem presentes pequenas quantidades (mesmo da ordem de 10%) de argila, enquanto que um solo precisa possuir apenas cerca de 40 a 50 % de partículas da dimensão da argila para possuir todas as propriedades da argila no sentido genericamente aceito de classificação.

Segundo a forma da curva granulométrica podem ser verificados diferentes tipos de granulometria: contínua, descontínua ou uniforme. A Figura 2.2 representa, de forma respectiva, estas granulometrias, por meio das curvas A, B e C. Nesta figura é verificada a escala granulométrica da ABNT (NBR 6502). A forma da curva granulométrica é a mesma para solos com composições granulométricas semelhantes, ainda que as dimensões das partículas defiram, ou seja, solos com a mesma distribuição granulométrica possuem curvas paralelas.

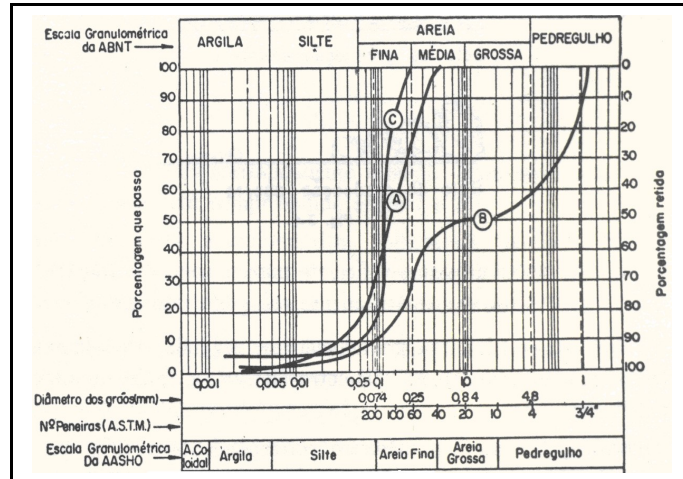


Figura 2.2 - Curva Granulométrica.
FONTE: Caputo (1973).

Com base nessas curvas, observa-se que um solo bem graduado (Figura 2.3, relacionada à curva A da Figura 2.2) apresenta uma distribuição proporcional do tamanho de partículas, de forma que os espaços deixados pelas partículas maiores são ocupados pelas partículas menores. Estes solos possuem, portanto, menor porosidade, e quando bem compactados podem atingir massas específicas muito altas e, conseqüentemente, baixa permeabilidade e elevada resistência. Por sua vez, solos de graduação uniforme (Figura 2.4, relacionada à curva C da Figura 2.2) ou solos de graduação aberta ou descontínua (Figura 2.5, relacionada à curva B da Figura 2.2) são considerados solos mal graduados, em função de que seus vazios são mal preenchidos, ocasionando uma alta porosidade e alta permeabilidade.

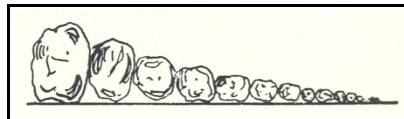


Figura 2.3 - Desenho esquemático de solo bem graduado.
FONTE: Adaptado de Caputo (1973)

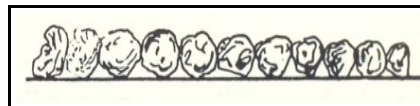


Figura 2.4 - Desenho esquemático de solo de graduação uniforme.
FONTE: Adaptado de Caputo (1973)

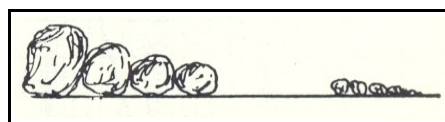


Figura 2.5 - Desenho esquemático de solo de graduação aberta.
FONTE: Adaptado de Caputo (1973)

Com relação à importância da curva granulométrica nas propriedades dos solos, a literatura indica que solos granulares são perfeitamente identificáveis por meio destas curvas. Isto significa que areias e pedregulhos de mesma curva granulométrica comportam-se, na prática, de maneira semelhante. Entretanto, para os solos "finos" (com quantidades significativas de argila e silte), a curva granulométrica não é suficiente para prever seu comportamento. Neste caso, torna-se também necessário que se conheça a forma das partículas, que depende da constituição mineralógica. Assim, siltes, argilas e materiais argilosos com mesma curva granulométrica não apresentam necessariamente comportamentos semelhantes.

2.1.1.Solos Granulares

Solos cuja maior porcentagem é constituída de partículas de diâmetros maiores que 0,074 mm são denominados de solos de grãos grossos, solos granulados ou solos granulares. A areia, em particular, é um sedimento clástico (formado a partir de fragmentos de rochas preexistentes) não consolidado, cujos grãos variam, segundo a escala granulométrica da ABNT NBR 6502, de 0,05 a 0,42 mm para areias finas, 0,42 a 2 mm para areias médias e de 2 a 4,8 mm para areias grossas (Tabela 2-1).

As características e o comportamento dos solos granulares são determinados basicamente pelo tamanho das partículas, uma vez que as forças gravitacionais prevalecem sobre as demais. Segundo Terzaghi (1945), as frações muito grossas, como os pedregulhos, são fragmentos de rocha compostos de um ou mais minerais e podem ser angulares, subangulares, arredondados ou achatados. As frações grossas, como a areia, são formadas principalmente de grãos de quartzo que podem ser angulares, subangulares ou arredondados.

Os pedregulhos e as areias são constituídos de minerais resistentes ao intemperismo (quartzo, turmalina, ilmenita), minerais parcialmente intemperizados (feldspatos, micas e ferrosos) e fragmentos de rocha. No caso das areias, os grãos freqüentemente são de quartzo, mas podem ser também de diferentes minerais, como monazita, por exemplo. Além disso, o grau de compactação da areia influi de maneira bastante considerável nas suas propriedades, como a resistência mecânica e a permeabilidade. Quanto mais compacto o solo, menor o índice de vazios, menor a porosidade e menor a permeabilidade. A Figura 2.6 apresenta um desenho esquemático de uma areia compactada enquanto que a Figura 2.7 apresenta o desenho esquemático de uma areia não compactada (fofa).

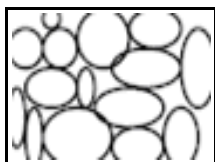


Figura 2.6 - Areia Compactada.7

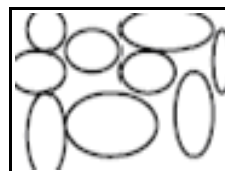


Figura 2.7 - Areia fofa.

2.1.2.Solos Argilosos

Argila é um material sedimentário formado de grãos muito finos, inferiores a 0,005 mm, segundo a ABNT NBR 6502. O termo argila também pode ser empregado

para designar rochas ou solos constituídos essencialmente de hidrossilicatos de alumínio, como caulim. As argilas são consideradas solos finos, e por este motivo deve-se avaliar - além do tamanho das partículas - o teor de umidade, a forma das partículas e a sua constituição química e mineralógica.

As frações argilosas são constituídas de pequeníssimos minerais cristalinos, chamados de argilominerais (CAPUTO, 1973). Alguns argilominerais (como, por exemplo, a montmorilonita) são muito ativos do ponto de vista eletroquímico. A presença de uma pequena quantidade desses argilominerais em uma massa de solo pode afetar muito o comportamento do mesmo.

Dentre os componentes da fração argilosa de um solo, podem-se distinguir os filossilicatos (que são mais comumente encontrados na natureza), os óxidos e hidróxidos, os carbonatos e sulfatos e ainda os minerais amorfos, como as alofanas, por exemplo. Os argilominerais distinguem-se, principalmente, nas seguintes formas: (i) os silicatos cristalinos com reticulado em camadas, ou forma lamelar, também chamados de filossilicatos (Figura 2.8); e (ii) os silicatos com reticulado de estrutura fibrosa (SANTOS, 1975).



Figura 2.8 - Filossilicatos

Os filossilicatos são classificados segundo o arranjo de suas lâminas, que podem ser constituídas por hidroxilas, átomos de alumínio e átomos de magnésio arranjados na forma de octaedros (Figura 2.9), e/ou de átomos de oxigênio e átomos de silício arranjados na forma de tetraedros (Figura 2.10). Nos octaedros, portanto, o átomo central pode ser o alumínio ou o magnésio, enquanto que nos tetraedros esta posição é ocupada pelo átomo de silício. Assim, caso estas lâminas se agrupem em uma lâmina tetraédrica e uma lâmina octaédrica, denominam-se argilominerais bilaminares, ou argilominerais de estrutura 1:1. Caso exista uma lâmina octaédrica entre duas lâminas tetraédricas, os argilominerais são denominados de trilaminares, ou argilominerais de estrutura 2:1. Além disso, há ainda argilominerais que são formados por uma lâmina octaédrica suplementar à estrutura 2:1, sendo conhecidos como argilominerais de estrutura 2:1:1, como a clorita, por exemplo.

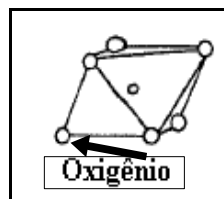


Figura 2.9 - Octaedro $\text{Al}_2(\text{OH})_6$
FONTE: Adaptado de Lage (1995).

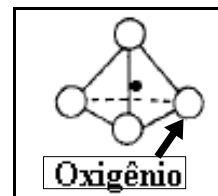


Figura 2.10 - Tetraedro SiO_4
FONTE: Adaptado de Lage (1995).

Os argilominerais bilaminares, ou argilominerais 1:1, (Figura 2.11) possuem menor capacidade de adsorver íons e água quando comparados com os argilominerais trilaminares, pois estes últimos possuem camadas mais facilmente separáveis. Conseqüentemente, os argilominerais trilaminares (Figura 2.12), como a esmectita, são muito mais expansivos do que os bilaminares, como a caulinita (KRAUSKOPF, 1972).



Figura 2.11 – Estrutura bilaminar.

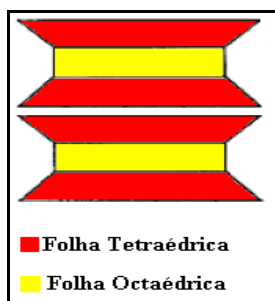


Figura 2.12 – Estrutura trilaminar.

Um filossilicato primário possui, em sua estrutura, átomos de oxigênio que compensam a carga dos íons de silício, alumínio e manganês. Entretanto, em filossilicatos secundários esta neutralidade é rara, e a carga elétrica resultante é basicamente devida a dois mecanismos: à substituição isomórfica e às ligações rompidas.

Com relação à substituição isomórfica, átomos de alumínio podem substituir átomos de silício nos tetraedros, e nos octaedros os íons magnésio e ferro podem substituir os átomos de alumínio. Como os íons substitutos possuem o mesmo tamanho dos originais, não há mudança na forma da lâmina. Entretanto, há sempre o desenvolvimento de cargas negativas na superfície que não dependem do pH do meio e por este motivo são consideradas permanentes. Este mecanismo é muito importante para os argilominerais de estrutura 2:1 e 2:1:1.

Já as cargas das lâminas causadas pelas ligações rompidas dependem do pH do solo, e por isso não são permanentes. Na borda das lâminas, a carga dos oxigênios e hidroxilas não é inteiramente compensada, e por esta razão afirma-se que a carga por unidade de peso dos minerais devido às ligações rompidas aumenta conforme o tamanho das partículas diminui.

Outro grupo de minerais presente nos solos argilosos, porém em menor quantidade que os filossilicatos, são os óxidos e hidróxidos. A superfície dos óxidos e hidróxidos é altamente hidrolisável, e a carga nela desenvolvida pode ser positiva ou negativa. Por este motivo, estes minerais possuem um alto poder de adsorção de alguns poluentes do solo. Dentre os óxidos e hidróxidos, os minerais mais importantes são a goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), a hematita (Fe_2O_3) e a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). A

goetita é um mineral extremamente comum que ocorre em ambientes oxidantes, como produto de alteração de minerais portadores de ferro. Já a gibbsita pode estar associada a feldspatos, à caulinita e a outros minerais aluminosos.

Por fim, nos solos argilosos podem ser encontrados também carbonatos e sulfatos, que possuem alta solubilidade quando comparado aos outros grupos. A principal importância atribuída a estes elementos é a sua grande capacidade de alteração do pH do solo, que conforme visto pode influenciar a carga de outros minerais. Os carbonatos mais conhecidos são a magnesita (MgCO_3), a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), entre outros. Dentre os sulfatos, pode-se destacar o gipso (CaSO_4).

Com relação às propriedades dos argilominerais, a superfície específica é uma das suas características mais relevantes, e relaciona a sua área de superfície com o seu volume (ou sua massa). No cálculo da superfície específica devem ser consideradas a superfície externa, compreendida entre as partículas argilosas, e a superfície interna, correspondente ao espaço entre as lâminas. A caulinita, por exemplo, dispõe, praticamente, apenas de uma superfície externa, enquanto que a esmectita, além da superfície externa, possui uma grande superfície interna (Figura 2.13). A superfície específica pode afetar o comportamento dos solos ao serem percolados por diferentes líquidos. Quanto maior a área específica apresentada pelo argilomineral, mais reativo ele é, causando uma maior expansão, o que implica diretamente no decréscimo da permeabilidade. A Tabela 2-2 apresenta valores de superfície específica para alguns tipos de argilominerais e solos.

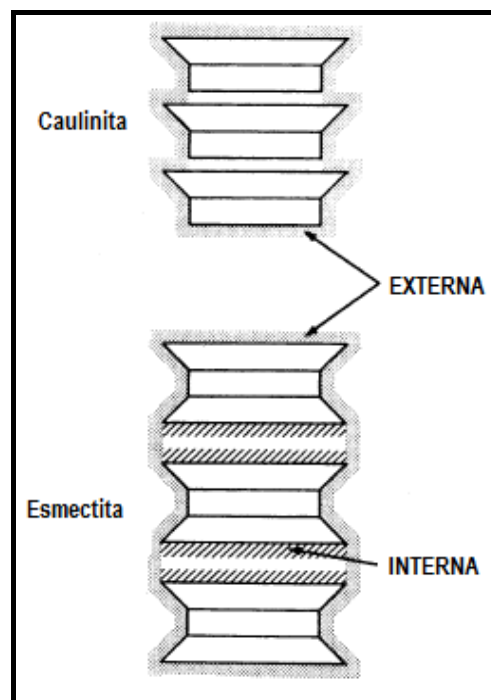


Figura 2.13 – Superfícies internas e externas da caulinita e da esmectita.

FONTE: Adaptado de Eslinger e Peaver (1988).

Tabela 2-2 - Superfície Específica de Alguns Argilominerais ou Solos

Tipo de argilomineral	Superfície Específica (m²/g)
Clorita ¹	15
Vermiculita ¹	750
Esmectita ²	500-800
Ilita ²	60-120
Caulinita ²	20-40
Solo Argiloso ²	150-250
Silte franco argiloso ²	120-200
Franco siltoso ²	50-150
Franco siltoso ²	50-100
Franco arenoso ²	10-40
Solo siltoso ²	5-20

FONTES: (1) Eslinger e Peaver (1988); (2) Ghildyal e Tripathi (1987).

Entre as propriedades dos argilominerais relacionadas com a superfície específica destacam-se a densidade de cargas superficiais, a troca catiônica, e a dupla camada eletrônica (JURY *et al.*, 1991). Os argilominerais, principalmente em solução aquosa, podem sorver determinados cátions e ânions, além de poderem trocar esses íons – propriedade de sorção e troca iônica. Esta capacidade do argilomineral é consequência do desequilíbrio das cargas elétricas determinadas pela substituição isomórfica no próprio reticulado cristalino, por ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e pela substituição de hidrogênio por hidroxilas (OLIVEIRA, 2001). Estas cargas podem ser permanentes ou variar conforme a solução com a qual a argila estiver em contato. As cargas permanentes ou estruturais estão ligadas às substituições iônicas e apresentam sinal negativo, enquanto que as cargas ligadas às reações químicas ocorridas na superfície dos argilominerais podem ser positivas ou negativas, segundo o pH do meio. Como esta carga é variável em função do potencial hidrogênico, em soluções contendo grandes concentrações de íons H⁺ a argila se caracteriza por uma capacidade de troca aniônica, pois o H⁺ se liga preferencialmente à superfície dos argilominerais, permitindo o desenvolvimento de uma carga positiva, que atrai íons negativos. Por outro lado, em soluções básicas prevalecem cargas negativas na superfície do argilomineral, desenvolvendo na argila uma capacidade de troca catiônica. Deste modo, pode-se afirmar também que em situações de equilíbrio a argila, teoricamente, não possui capacidade de troca de íons. A Figura 2.14 ilustra o comportamento das argilas em soluções de diferentes pH.

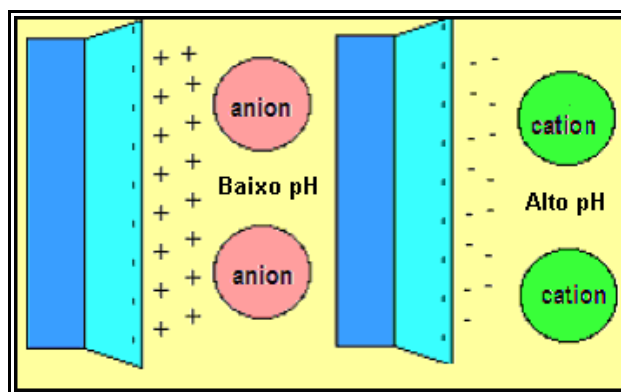


Figura 2.14 - Comportamento das argilas em baixo e alto pH.

Os filossilicatos são os minerais considerados de maior importância no estudo das argilas. Estes minerais, conforme já visto, possuem carga fixa negativa, e por isto cátions são atraídos à sua superfície. O estudo da distribuição de cátions na superfície das partículas argilosas é modelado pela teoria da dupla camada eletrônica. A dupla camada eletrônica é formada devido à adsorção de cátions pela primeira camada, que neutralizam o excesso de cargas negativas na superfície dos argilominerais (estas cargas negativas formam a primeira camada, e os cátions dão origem à segunda). Atualmente, o modelo mais aceito para a dupla-camada eletrônica dos argilominerais é o de Stern (Figura 2.15), pois ele considera os cátions partículas finas que, ao se aproximarem (em grandes concentrações) da carga negativa das argilas são conseqüentemente adsorvidos por elas. Segundo este modelo, a primeira camada de cátions está rigidamente adsorvida à superfície dos argilominerais, seguindo-se de uma camada difusa. Os cátions positivos móveis da camadas difusa estariam livres da atração eletrostática das cargas negativas das argilas (Nery, 1989). A dupla-camada eletrônica influencia diretamente a percolação de líquidos nos solos pois este fenômeno resulta na expansão dos argilominerais, o que pode afetar a porosidade do meio. Na verdade, a expansão dos argilominerais ocorre conforme a espessura da dupla-camada. Para grandes espessuras de dupla-camada prevalece entre as partículas a força de repulsão, e elas, por conseqüência, se dispersam e causam a expansão do solo. Porém, para pequenas espessuras de dupla-camada, as partículas podem flocular pois são atraídas umas às outras em função da força de van der Waals, que prevalece sobre a força de repulsão.

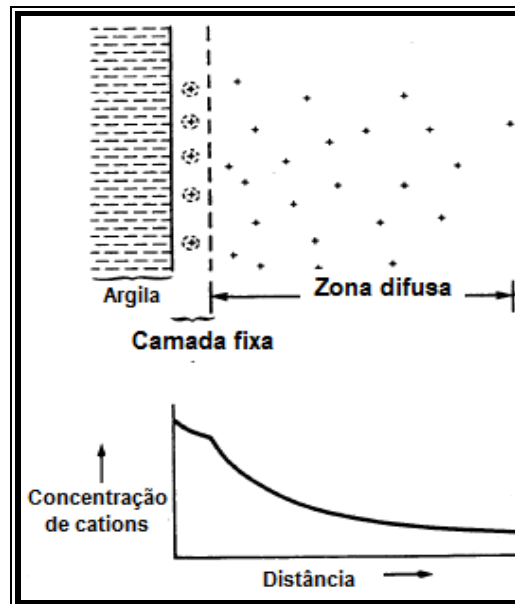


Figura 2.15 - Modelo de dupla-camada eletrônica de Stern.
FONTE: Adaptado de Eslinger e Peaver (1988).

O conjunto de cátions presentes na camada difusa é considerado de fácil troca, e a soma destes cátions reflete a capacidade de troca catiônica da argila. Desta forma, a capacidade de troca catiônica mede em função do pH a concentração de cátions não fixados pela superfície negativa da argila. Ela é medida em termos de miliequivalentes por 100 g de material, e os valores podem variar entre 80 a 150 meq/100 g nas esmectitas, e de 3 a 15 meq/100 g nas caulinitas (Grim, 1968). Drever (1982) também relaciona valores para troca catiônica de algumas argilas, que podem ser observados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3- Capacidade de troca catiônica de algumas argilas.

Argilomineral	Capacidade de troca catiônica (meq/100g)
Esmectitas	80-150
Vermiculitas ¹	120-200
Ilitas	10-40
Caulinitas	1-10
Cloritas	<10

FONTE: Drever (1982).

As trocas catiônicas geralmente são rápidas e reversíveis, mas há exceções: (i) nos tactóides (conjunto de lâminas) os cátions presentes entre as lâminas são dificilmente acessíveis; e (ii) alguns cátions não são sempre facilmente permutáveis, como o K^+ . Nas ilitas, por exemplo, a força de adsorção do K^+ entre as suas lâminas impede a penetração de outros cátions. Isto faz com que a ilita, mesmo tendo densidade de carga mais elevada que a esmectita, tenha capacidade de troca catiônica mais baixa.

Além da incorporação de íons, alguns argilominerais possuem a capacidade de incorporar em sua estrutura moléculas de água, que modificam as suas camadas e provocam a expansão da fração argilosa. O grau de hidratação das argilas varia

conforme os argilominerais presentes, bem como a expansão provocada no solo. As esmectitas, as vermiculitas e os argilominerais interestratificados são responsáveis por consideráveis expansões nas argilas hidratadas. A incorporação de água é reversível à pressão atmosférica e depende da temperatura e da pressão de vapor (quanto maior a umidade do ar mais fácil será a incorporação de água). Esta reversibilidade explica as fissuras encontradas em argilas quando expostas às mudanças de temperatura e umidade.

Alguns argilominerais já foram bastante estudados por diferentes pesquisadores, dentre os quais destacam-se a caulinita, a esmectita, a vermiculita, a clorita, entre outros. A caulinita ($((\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10})$) possui estrutura bilaminar e consiste basicamente de camadas octaédricas e tetraédricas que se repetem alternadamente (Figura 2.11). Trata-se de um argilomineral não expansivo, com distância basal (distância entre duas lâminas adjacentes) de cerca de 7.2\AA . Ela possui área superficial específica de aproximadamente $30\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, densidade entre $2,62$ a $2,66\text{ g.cm}^{-3}$ e reduzido espaço entre as camadas para penetração de moléculas e de íons. Seu equilíbrio de cargas é baixo, bem como sua plasticidade, pois como todos os filossilicatos de estrutura 1:1 ela possui poucas substituições catiônicas. Este tipo de argilomineral é dominante na maioria dos solos ácidos de regiões tropicais e subtropicais, sendo que as características principais que confere ao solo são boa agregação, aeração e permeabilidade. Em função da temperatura, é possível encontrar em solos argilosos dicrita e nacrita, que são minerais de estrutura 1:1 bastante semelhantes à caulinita. Estes minerais diferem da caulinita somente pela posição da carga de valência, como mostra a Figura 2.16. Além deles, a halosita é também um filossilicato semelhante à caulinita, pois se forma com a adição de camadas de água entre as lâminas da caulinita, aumentando conseqüentemente seu espaço basal. Após aquecida, a halosita se desidrata irreversivelmente e se transforma em caulinita.

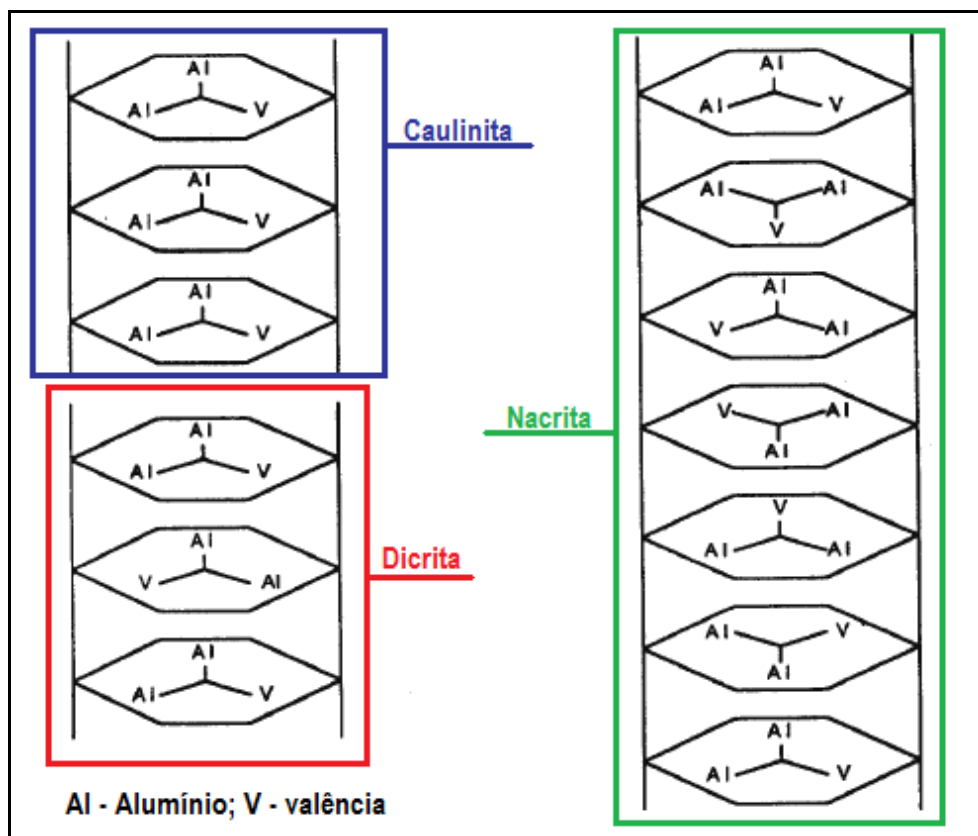


Figura 2.16 - Diferença estrutural entre caulinita, nacrita e dicrita.

A ilita $((OH)_4K_y(Al_4Fe_4Mg_4Mg_6)Si_{8y}Al_y)O_{20})$ é um argilomineral de estrutura trilaminar (Figura 2.12), parcialmente expansivo, com distância basal de 10 Å. A rigidez das ligações entre as suas camadas e a dificuldade à penetração de água e íons caracteriza expansão, adsorção d'água e plasticidade baixas. A ilita é comumente encontrada em solos originários de rochas graníticas.

As esmectitas representam um grupo diversificado de argilominerais de estrutura trilaminar (Figura 2.12), expansivos, com distância basal entre 10 e 20 Å. Dentre as esmectitas, o argilomineral mais comum é a montmorilonita $((OH)_4Al_4Si_8O_{20}.xH_2O)$. Estes argilominerais possuem pequenos cristais, o que lhes conferem grande área superficial ($800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e, por isso, grande capacidade de reter íons. Desta forma, dentre as suas principais características, estão a elevada capacidade de expansão e contração, e elevada plasticidade. Dentre as argilas, as montmorilonitas apresentam os menores cristais, as mais altas áreas superficiais e a mais alta capacidade de troca iônica (ADRIAN, 1999). Apresentam-se em grande quantidade em solos pouco intemperizados, regiões temperadas e áridas, e em locais com drenagem impedida (vertissolos e solos litólicos), e sua densidade varia entre $2,75$ e $2,78 \text{ g.cm}^{-3}$.

A vermiculita é um argilomineral expansivo, com elevada capacidade de expansão e contração, bem como elevada plasticidade e pegajosidade. Estes argilominerais se caracterizam pela presença de cátions hidratados nos espaços entre as lâminas, sobretudo cátions de Mg ou Ca, que são acompanhados de duas camadas de água.

As cloritas são argilominerais de estrutura 2:1:1 com espaço basal de 14 Å. Na verdade, esta descrição cabe às cloritas verdadeiras, pois a literatura indica que podem haver dois grupos de cloritas: as cloritas verdadeiras e as pseudo-cloritas, ou cloritas expansivas. De acordo com Minet (2003), as cloritas verdadeiras são aquelas cuja compensação de cargas é feita diretamente pela camada octaédrica. Neste caso, para estruturas trioctaédricas; gera-se um excesso de cargas positivas pela substituição de cátions bivalentes por cátions trivalentes. Já para estruturas dioctaédricas a compensação de cargas é feita por um excesso de cátions trivalentes no folheto. Este tipo de clorita não é expansiva pois possui fortes ligações em sua estrutura (ligações de Van der Waals, entre o oxigênio dos tetraedros com a hidroxila dos octaedros, e também ligações iônicas).

O outro grupo de cloritas, as pseudo-cloritas ou cloritas expansivas, são aquelas cuja compensação de cargas é feita, como nas esmectitas, pela presença de cátions hidratados. Ao contrário das outras cloritas, as cloritas expansivas não possuem ligações de Van der Waals entre suas folhas octaédricas e tetraédricas, além da presença de água entre seus folhetos, o que limita suas interações e lhe confere, assim, possibilidade de expansividade.

Outros minerais podem estar presentes no solo. O talco, por sua vez, é um filossilicato de magnésio hidratado, de fórmula química $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ e espaço basal de 9,5 Å, cujo arranjo espacial é constituído de duas folhas tetraédricas formadas por átomos de silício e oxigênio que envolvem uma folha octaédrica formada por magnésio e hidroxila. Estas unidades estruturais são ligadas entre si por ligações de van der Waals, e a quebra destas ligações durante o processo de fragmentação confere às partículas do talco uma superfície de caráter fortemente hidrofóbico. Esta peculiaridade causada pelas ligações de van der Waals explica também a hidrofobicidade natural de outros minerais como a grafita e a molibdenita.

Alguns argilominerais podem ainda sofrer transformações parciais, transformando-se em outro argilomineral, sendo denominados de argilominerais de camada mista (interestratificados). Segundo Nadeau (1999), os interestratificados seriam compostos de unidades ou partículas fundamentais, que seriam: esmectitas, ilitas e cloritas. A classificação dos minerais interestratificados é baseada nos tipos de partículas, nas suas porcentagens e na maneira como elas são superpostas. Em virtude da grande diversidade de argilominerais presentes no solo e, sobretudo, devido às suas propriedades particulares, os líquidos de natureza orgânica e/ou inorgânica podem ser sorvidos pelas argilas e alterar suas características. Desta forma, para o emprego de solos na impermeabilização da subsuperfície, torna-se necessário o estudo dos argilominerais presentes no meio poroso e também dos líquidos percolantes e de sua influência na permeabilidade do solo.

2.2. Propriedades Físicas dos Fluidos

O estudo das propriedades físicas dos fluidos é importante pois a interação entre o líquido e o argilomineral de solos com as frações argilosas pode influir na permeabilidade do meio. A literatura indica que a constante dielétrica dos líquidos (ϵ) possui forte influência nesta interação, pois ela se relaciona ao grau de expansividade das argilas (Ghildyal e Tripathi, 1987), e é obtida pelo quociente entre as capacitâncias medidas, respectivamente com e sem o dielétrico entre as placas do

capacitor (Halliday e Resnik, 1979). Fernandez e Quigley (1985) relacionaram os valores do coeficiente de permeabilidade e a polaridade dos líquidos, através do inverso da constante dielétrica dos fluidos investigados. Os valores de condutividade hidráulica obtidos experimentalmente por estes autores para nove líquidos diferentes decresceram com o crescimento da constante dielétrica. Estes autores encontraram coeficientes de permeabilidade a líquidos orgânicos em solos naturais argilosos da região de Sarnia, Ontário - Canadá, cerca de cinco ordens de grandeza (10^5) maiores do que os coeficientes de permeabilidade medidos com a água. Segundo Kinsky *et al.* (1971), quanto menor a constante dielétrica do líquido menor será a espessura da dupla camada nas superfícies dos argilominerais e maior será a permeabilidade do meio.

Além da constante dielétrica, a densidade e a viscosidade do fluido são fatores determinantes no tempo que este leva para migrar na zona subsuperficial e contaminar a água subterrânea, pois estão relacionadas com a sua mobilidade. A mobilidade é calculada por meio da razão entre a densidade e a viscosidade de um líquido. Quanto menos viscoso o fluido, maior sua mobilidade e mais rapidamente ele migra através do solo.

A densidade e a viscosidade de um fluido são termos empregados na Equação de Nutting (Equação 2.3), a ser apresentada no item 2.3 e relacionam-se com a permeabilidade dos solos. De acordo com Caputo (1973), a viscosidade do líquido (que varia conforme a temperatura) é um dos fatores que influem na permeabilidade dos solos. Para a água, por exemplo, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade e mais facilmente ela escoar pelos vazios do solo, causando um aumento de sua permeabilidade.

2.3. Permeabilidade em Meios Granulares e Argilosos.

Os estudos das propriedades do solo são de extrema importância para obras de engenharia. O coeficiente de permeabilidade de um solo, em particular, é fator determinante na construção de barreiras impermeabilizantes em aterros sanitários e terminais de armazenamento de produtos químicos, por exemplo. Este coeficiente é importante pois representa a propriedade do solo de permitir o escoamento de líquidos através dos poros. Para Rizzo *et al.* (2004), a baixa permeabilidade é uma característica fundamental na escolha do material a ser usado na construção de barreiras de proteção, e depende de fatores como a porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas do meio.

Os termos coeficiente de permeabilidade, condutividade hidráulica e permeabilidade são utilizados como sinônimos no Brasil e na Europa. No entanto, a literatura americana emprega o termo *hydraulic conductivity* para representar a constante de proporcionalidade da Lei de Darcy, e o termo *permeability* ou *intrinsic permeability* para definir a permeabilidade intrínseca apresentada por Nutting (1930). Definiu-se utilizar neste trabalho os termos condutividade hidráulica (ou permeabilidade) e coeficiente de condutividade hidráulica (ou de permeabilidade) para representar a constante de proporcionalidade da Lei de Darcy e o termo permeabilidade intrínseca para determinar a permeabilidade inerente a matriz porosa e independente das propriedades dos fluidos percolados.

A Lei de Darcy, proposta em 1856 para a determinação do coeficiente de permeabilidade de um solo, afirma que a velocidade de percolação através do solo (velocidade de Darcy) é diretamente proporcional ao gradiente hidráulico (Equação 2.1). A velocidade de Darcy é definida como a relação entre a vazão e a área da seção de escoamento ($V = Q/A$), e o gradiente hidráulico é o quociente entre a diferença do nível d' água sobre cada um dos lados de camada de solo e a espessura dessa camada ($i = \Delta h/L$). Substituindo-se estas definições na Equação 2.1, tem-se a Equação 2.2. O coeficiente de condutividade hidráulica K de um solo, que aparece na lei de Darcy, envolve propriedades físicas, não só do solo, como também do fluido (VARGAS, 1981).

$$V_p = K_p * i \quad \text{Equação 2.1}$$

$$Q = K * A * \frac{\Delta H}{L} \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

V_p = velocidade de Darcy (cm/s) = Q/A ;

K = o coeficiente de condutividade hidráulica (cm/s);

k_p = coeficiente de percolação, que é a velocidade real média de escoamento através dos vazios do solo, quando $i = 1$;

i = gradiente hidráulico = $\Delta h/L$;

h = diferença entre os níveis d'água sobre cada um dos lados de camada de solo (cm);

L = espessura da camada de solo, medida em direção ao escoamento (cm).

A fim de encontrar uma forma de relacionar a permeabilidade de um solo independentemente do produto percolado, Nutting (1930) desenvolveu uma equação por meio da qual é possível calcular a permeabilidade intrínseca dos solos (Equação 2.3). A permeabilidade intrínseca calculada pela Equação de Nutting refere-se a uma propriedade exclusiva do meio, independentemente das características do fluido.

$$K = k \frac{\rho g}{\mu} \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde:

K - coeficiente de permeabilidade (cm/s);

k - permeabilidade intrínseca (cm²);

g - aceleração da gravidade (cm.s⁻²);

μ - viscosidade dinâmica (g.cm⁻¹.s⁻¹);

ρ - densidade (g.cm³).

Por meio da propriedade intrínseca dos solos pode-se obter a condutividade hidráulica para diferentes fluidos, utilizando-se apenas os valores das propriedades físicas dos líquidos - densidade e viscosidade (ρ e μ). Neste sentido, a Equação 2.4 de Mcwhorter e Sunada (1997) permite calcular o coeficiente de permeabilidade a um determinado óleo (K_o), conhecendo-se a densidade e a viscosidade do óleo (ρ_o e

μ_o) e da água (ρ_A e μ_A), e igualando-se a permeabilidade intrínseca do solo obtida com a água àquela obtida com o óleo.

$$K_o = K_A * \left(\frac{\mu_A}{\mu_o} \right) * \left(\frac{\rho_o}{\rho_A} \right) \quad \text{Equação 2.4}$$

Entretanto, vários autores têm demonstrado que a Equação de Nutting aplica-se apenas a solos granulares, em função das propriedades específicas dos argilominerais presentes na fração argilosa do solo, como os excessos de cargas elétricas na superfície do argilomineral. A estrutura química das argilas (octaedro ou tetraedro) favorece o arranjo das moléculas na forma de lâminas. Estas lâminas, que possuem cargas superficiais por serem constituídas por moléculas inorgânicas, interagem com a água, resultando na retenção da água e conseqüente expansão. Este fenômeno deve-se essencialmente à polaridade do líquido (VARGAS, 1981). Brown e Thomas (1984) obtiveram para solos argilosos valores experimentais diferentes de coeficiente de permeabilidade quando percolados com derivados de petróleo, com relação aos valores teóricos calculados pela Equação de Nutting. Com isto, os autores questionam a aplicação desta equação para argilas.

Com relação à permeabilidade a diferentes líquidos, Amorim Júnior (2007) recentemente observou, por meio de ensaios de permeabilidade em laboratório, que o valor do coeficiente de permeabilidade de um solo permeado por produtos derivados de petróleo, quando comparado à permeabilidade do mesmo solo à água, apresenta grande discrepância. O autor verificou, conforme descrito por Nutting (1930), que o aumento da mobilidade do líquido percolado influi diretamente no aumento da permeabilidade do meio, e que essa diferença também pode estar relacionada à polaridade do líquido, sendo esta opinião também compartilhada por Mesri e Olson (1971), que afirmam haver uma relação inversa entre a permeabilidade e a polaridade dos líquidos permeados. De acordo com Gilligan e Clemence (1984), líquidos orgânicos percolados em solos argilosos causam a formação de tactóides ou agregados com estrutura planar. Este processo é realizado por meio da condensação de placas, formando uma estrutura mais granular que pode facilitar a passagem dos líquidos.

Tendo em vista as pesquisas realizadas por todos estes autores, verificou-se, considerando que a permeabilidade intrínseca de Nutting (1930) é inerente ao meio, que esta propriedade, na verdade, é alterada na percolação de diferentes líquidos em solos argilosos. Em resumo, a presença dos argilominerais, as características do líquido percolado (sobretudo sua mobilidade e sua polaridade) e a interação entre eles afetam a permeabilidade dos meios argilosos.

Budhu *et al* (1991) foram um dos autores que tentaram modelar matematicamente essas alterações da permeabilidade intrínseca medidas para os líquidos orgânicos e para a água. Os autores, por meio de dados experimentais, propuseram uma equação empírica relacionando a razão das permeabilidades intrínsecas entre o produto e a água, com a razão das constantes dielétricas de cada líquido (Equação 2.5).

$$\frac{k_p}{k_w} = e^{\lambda * \left(1 - \frac{\epsilon_p}{\epsilon_w}\right)}$$

Equação 2.5

Onde:

k_p – permeabilidade intrínseca a partir do produto (cm^2);

k_w – permeabilidade intrínseca a partir da água (cm^2);

λ – constante em função do tipo de solo e do histórico do estresse aplicado sobre ele;

ϵ_p – constante dielétrica do produto;

ϵ_w – constante dielétrica da água.

Apesar de Budhu *et al.* (1991) terem estimado o valor de λ em 8 para argilas, os pesquisadores ponderaram que não foi possível definir corretamente esta constante. Eles apontaram a necessidade de mais estudos para compreender qual outro fator, além da constante dielétrica, aumentaria a permeabilidade de solos argilosos a líquidos orgânicos.

Oliveira (2001), por meio de experimentos com argila (bentonita e caulinita) percolada por água e produtos orgânicos, também verificou que solos com fração argilosa têm sua permeabilidade influenciada não apenas pelas propriedades inerentes à matriz porosa, mas também pelas propriedades físico-químicas dos líquidos. Embora tenha encontrado para a permeabilidade intrínseca da areia pura uma concordância muito significativa entre os resultados experimentais e os resultados calculados a partir da Equação de Nutting (1930), ele concluiu que na presença de argilominerais esta mesma equação torna-se incompleta, sendo necessário introduzir alterações na mesma. Assim, Oliveira (2001) também propôs, baseado em dados experimentais da literatura e também de sua própria pesquisa, uma equação para solos argilosos que definisse melhor algumas destas alterações.

A Equação 2.6 mostra o modelo não linear proposto por Oliveira (2001) para a permeabilidade de solos argilosos, e a Equação 2.7 mostra a equação encontrada por ele para a permeabilidade própria das argilas considerando-se a interação dos argilominerais com um determinado fluido percolado. (representada pela incógnita k^*).

$$K = \frac{\rho * g}{\mu} * \left(\frac{1}{5}\right) * \left[\frac{n^3}{(1-n)^2}\right] * \frac{B}{\epsilon^n}$$

Equação 2.6

$$k^* = \left(\frac{1}{5}\right) * \left[\frac{n^3}{(1-n)^2}\right] * \frac{B}{\epsilon^n}$$

Equação 2.7

Onde:

K – permeabilidade das argilas (cm/s);

μ - viscosidade do líquido percolado ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$);

ρ – densidade do líquido percolado (g.cm^{-3});

g – gravidade (cm.s^{-2});

n –propriedade relacionada ao teor de argila;

B – parâmetro representativo do diâmetro ao quadrado do meio poroso, a ser definido estatisticamente para cada conjunto de dados, e que leva em consideração a interação entre o meio e o líquido. Fisicamente, corresponde ao tamanho efetivo do poro da matriz após ocorrer a interação líquido-superfície do argilomineral;

ε - constante dielétrica.

k^* - permeabilidade da argila após interação dos seus argilominerais com um dado líquido percolado (cm^2).

Os resultados de Oliveira (2001) indicaram que os valores para n correspondem matematicamente ao valor da porosidade de cada amostra para líquidos percolados de característica polar, e correspondem a 20 vezes o valor da porosidade de cada meio para líquidos apolares. Com isto, Oliveira (2001) adotou esta característica física do meio poroso como o expoente da constante dielétrica do líquido ε , a partir daí, realizou o ajuste estatístico para o parâmetro B do modelo, com base nos resultados experimentais da permeabilidade da argila que possuía.

O estudo de Oliveira (2001) com argilas contendo bentonita ou caulinita indicou que o valor de B decresce com o aumento do teor de argila, devido ao aumento do teor de sedimentos com menor tamanho de grão nas amostras e, conseqüentemente, menor tamanho do poro efetivo disponível para a percolação do líquido. Oliveira (2001) também verificou que, considerando-se líquidos polares, quanto maior a atividade do argilomineral da amostra menor o valor de B , fenômeno este possivelmente devido à expansão da argila causada pela presença do líquido polar, que é mais significativo quanto maior for a atividade da argila. Para líquidos apolares, ele verificou que os valores de B são maiores para a bentonita (com maior atividade), do que para a caulinita. Segundo o autor, isto ocorre, sobretudo, devido à menor interação dos líquidos com a superfície de qualquer um dos argilominerais, sendo que neste caso o tamanho do poro da argila (naturalmente maior na bentonita) é determinante, pois ele mantém sua forma original e uma maior área efetiva para o fluxo. Entretanto, apesar de seus resultados, Oliveira (2001) concluiu que seu estudo não foi suficiente para determinar analiticamente o parâmetro estatístico B , ou seja: quais características ou propriedades do meio poroso, dos líquidos e/ou as características devidas à sua interação definem este parâmetro. Ele recomenda que os fenômenos que influenciam a permeabilidade dos solos argilosos continuem sendo pesquisados, a fim de elaborar uma equação completa para descrever a condutividade hidráulica saturada deste tipo de solo.

Além da problemática dos diferentes tipos de solos e produtos percolados, alguns autores discutem a influência da umidade na permeabilidade de solos, havendo ainda bastantes divergências na literatura. Macambira (2002) analisou o comportamento hidráulico de solos inativos (e cujo principal argilomineral era a caulinita) usados para impermeabilização de aterros sanitários. Ele avaliou a influência da energia de compactação e da umidade na permeabilidade do solo à água. Seus resultados indicaram que, em geral, a permeabilidade do solo (mesmo este contendo pouca porcentagem de argila) diminui com o aumento da umidade, mas que depois de alcançada a umidade ótima esta mudança torna-se pouco perceptível. Com relação à energia de compactação aplicada, o autor afirma que o aumento da energia de compactação causou um decréscimo da condutividade hidráulica do solo no ramo seco. Entretanto, para solos com umidade ótima já

alcançada, houve poucas variações na permeabilidade para compactações com mais de 12 golpes.

Resultados semelhantes quanto à influência da umidade obteve Meerdink *et al.* (1996), analisando solos usados para cobertura final de dois aterros sanitários nos Estados Unidos. Segundo os pesquisadores, quando o solo foi umedecido (sorção) os valores de condutividade hidráulica foram diferentes dos obtidos com o solo que foi seco. A secagem do solo possibilitou uma condutividade hidráulica maior que o processo de umedecimento. Da mesma forma, Sousa Pinto (1971) estudou solos brasileiros usados na execução de barragens – areia fina argilosa coluvionar e silte arenoso micáceo -, e observou que a permeabilidade dos solos diminui com o aumento da umidade e da massa específica.

Por outro lado, Lambe & Whitman (1969) também realizaram experimentos com uma argila siltosa da Jamaica, e seus resultados indicaram que a condutividade hidráulica foi muito menor para os solos com teor de umidade abaixo da umidade ótima. Para as amostras que possuíam umidade acima da ótima, houve pouca variação da condutividade hidráulica.

3. METODOLOGIA

Este trabalho faz parte de uma das linhas de pesquisa desenvolvidas no Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (REMAS), da Universidade Federal de Santa Catarina, em parceria com a TRANSPETRO/PETROBRAS e o CENPES/PETROBRAS: *Avaliação da Eficiência de Impermeabilização de Bacias de Contenção de Terminais de Armazenamento de Petróleo e Derivados*. O laboratório REMAS já realizou pesquisas em sete terminais de armazenamento de petróleo e derivados, localizados em diferentes partes do Brasil. O levantamento de dados de campo e a elaboração dos relatórios dos sete terminais para a Petrobras foram realizados entre os anos de 2004 e 2007. A partir destes dados, Melegari (2005) e Amorim Júnior (2007) desenvolveram suas dissertações de mestrado dentro da temática do estudo da permeabilidade dos solos das bacias de contenção de petróleo. Desta forma, o propósito deste trabalho foi contribuir para esta pesquisa por meio do estudo das características dos líquidos permeados.

Muitas pessoas participaram da obtenção dos resultados experimentais desses estudos. Realizaram-se, além da caracterização dos terminais de armazenamento, análises granulométricas das amostras de solo; análise de raios-X da fração argilosa e ensaios de permeabilidade à água e aos produtos armazenados. A fim de contribuir com essa linha de pesquisa, este trabalho utilizou o banco de dados dos relatórios dos sete terminais de armazenamentos, e investigou os fatores que influenciam a permeabilidade em solos, sobretudo na presença de argilominerais.

3.1. Áreas de Estudo

Os sete terminais de armazenamento de petróleo e derivados utilizados nesta pesquisa (Terminal A, B, C, D, E, F e G) como áreas de estudo possuem características distintas, como, por exemplo, os diferentes produtos armazenados em

cada um deles. As caracterizações dos terminais foram baseadas em relatórios técnicos de diagnósticos ambientais fornecidos pela TRANSPETRO.

No Terminal A o transporte do produto armazenado é realizado via oleodutos para outros terminais e refinarias, sendo que os principais produtos encontrados são gasolina, óleo combustível, diesel e petróleo. Estes produtos são armazenados em 18 tanques, distribuídos em 16 bacias de contenção, que ocupam uma área superficial total de impermeabilização de cerca de 13 ha.

O Terminal B é responsável pelo recebimento, armazenagem e transferência de petróleo e seus derivados (sobretudo óleo combustível e óleo diesel naval). Ele possui 8 tanques de armazenamento, cada qual em uma bacia de contenção, ocupando uma área superficial total de impermeabilização de aproximadamente 5 ha.

O Terminal C corresponde a uma unidade de armazenamento e de carregamento de vagões ferroviários de derivados de petróleo, e armazena diesel, gasolina e etanol em 12 tanques. Os tanques de armazenamento estão distribuídos dentro de 5 bacias de contenção, sendo que a área superficial total de impermeabilização ocupada é cerca de um hectare (ha).

O Terminal D possui 29 tanques aéreos de armazenamento de produtos, sendo eles: nafta petroquímica, querosene de aviação (QAV-1), gasolina, diesel, diesel marítimo, *marine fuel 380 cst* (Bunker), lubrificantes PNL 30 (neutro leve), PNM 55 (neutro médio) e PNM 80 (neutro médio). Além disso, há ainda um tanque de armazenamento de resíduos oleosos. Ao total, são utilizadas 11 bacias de contenção no Terminal D, em uma área superficial total de impermeabilização de 5,8 ha., aproximadamente.

O Terminal E armazena os seguintes produtos (em 11 tanques): óleo combustível, gasóleo e gasolina. Cada tanque, por sua vez, está instalado sobre uma bacia de contenção diferente, o que totaliza uma área superficial total de impermeabilização das bacias de 9 ha.

O Terminal F destina-se ao recebimento, armazenagem e transferência de derivados de petróleo e álcool, além realizar os serviços de carregamento rodoviário de GLP. Os principais produtos operados neste terminal são: óleo diesel, gasolina, álcool anidro, álcool hidratado, mistura de metanol, etanol e gasolina (MEG) e óleos combustíveis. Sua área operacional é constituída por 22 tanques de armazenamento distribuídos em 6 bacias de contenção, oleodutos e gasodutos, sistema para geração de vapor e um sistema de controle de poluição. As bacias de contenção, por sua vez, ocupam uma área de impermeabilização de cerca de 8550 m².

Por fim, o Terminal G destina-se à carga/descarga e ao armazenamento de derivados de petróleo claros e escuros, metanol, MTBE e GLP. Ele ocupa uma área aproximada de 24 ha, sendo a área operacional constituída por um parque com 34 tanques de armazenamento distribuídos em 6 bacias de contenção, oleodutos e gasodutos. Toda a área destinada à impermeabilização ocupa aproximadamente 5,2 ha.

3.2. Procedimentos experimentais

A coleta de amostras de solo de todos os terminais estudados foi realizada pela equipe do laboratório REMAS, por meio da metodologia apresentada por Melegari (2005). De acordo com esta metodologia, foram retiradas amostras deformadas e

indeformadas dos solos das bacias de contenção de petróleo e derivados. As amostras deformadas foram usadas nos ensaios de granulometria e na análise de argilominerais, e as amostras indeformadas foram empregadas nos ensaios de permeabilidade e de densidade aparente. A Tabela 3-1 mostra o número de amostras coletadas de cada terminal.

Tabela 3-1 Número de amostras de solo coletadas de cada terminal

Terminal	Nº Bacias	Nº Amostras
A	16	47
B	8	8
C	5	22
D	11	40
E	11	48
F	6	41
G	6	37
Total	63	243

Os procedimentos para obtenção dos dados experimentais de ensaios de permeabilidade, análises granulométricas e análises de Raios-X foram realizados em diferentes locais, por diferentes equipes de trabalho. As análises granulométricas das amostras de solo das bacias de contenção dos Terminais C, D, e E foram realizadas pela empresa Geodésia Estudos, Projetos e Assessoria LTDA., enquanto que as análises dos Terminais A, B, F e G foram feitas pelo Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Em ambos os casos, seguiram-se as recomendações na ABNT NBR 7181. Com os resultados das análises granulométricas, e por meio do diagrama trilinear textural, classificaram-se as amostras de solo segundo as porcentagens das frações de areia, silte e argila obtidas.

As análises de difratometria de raios-X das amostras de todos os terminais foram feitas pelo Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS). Para isto, utilizou-se um difratômetro SIEMENS BRUKER AXS, Modelo D5000, com goniômetro θ - θ . A radiação foi $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. Submeteram-se as amostras à análise via difração de raios-X sob a forma de amostra orientada, a partir da fração $<4\mu\text{m}$ (fração argila), analisada na sua forma natural, expandida por saturação com etilenoglicol e calcinada a 550°C durante duas horas.

Para estimar experimentalmente o coeficiente de permeabilidade das amostras de solo, escolheu-se utilizar o produto armazenado em cada bacia (da qual a amostra de solo foi coletada) cuja mobilidade fosse maior dentre todos os líquidos armazenados (para analisar o caso mais crítico). Os líquidos escolhidos, considerando-se as bacias de contenção dos 7 terminais, foram: etanol, nafta, gasolina (sem etanol), diesel, lubrificante PNL30, petróleo, óleo combustível e gasóleo. Além dos ensaios com estes produtos, realizaram-se também alguns experimentos de permeabilidade à água, sendo que foram adotadas diferentes metodologias para cada terminal. A maior parte dos ensaios de permeabilidade foi

realizada no laboratório REMAS, mas alguns ensaios também foram feitos no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).

Nos Terminais C, D e E as amostras percoladas por água foram primeiramente percoladas pelo produto de maior mobilidade armazenado na bacia, ao contrário dos Terminais F e G, cujas amostras foram primeiramente percoladas por água. Já as amostras percoladas por água dos Terminais A e B foram coletadas e medidas pelo IPT, e não foram percoladas pelo produto. Desta forma, estas amostras receberam a denominação de não-pareadas (NP), pois não possuem valor correspondente de permeabilidade ao produto. As amostras permeadas por água e por produto foram classificadas, conseqüentemente, como pareadas (P). Além disso, no Terminal G algumas amostras foram percoladas por mais de um tipo de fluido orgânico, sendo que neste caso realizaram-se primeiramente os ensaios de permeabilidade ao produto MTBE, e depois à gasolina.

A realização dos ensaios de permeabilidade foi possível por meio de dois tipos de permeâmetro, montados segundo metodologia de Oliveira (2001): um de nível constante (para as amostras percoladas por líquidos de baixa viscosidade) e outro de nível variável (para as amostras percoladas por líquidos de alta viscosidade). Estes ensaios foram feitos pela equipe do Laboratório de Remediação de Águas e Solos Subterrâneos da UFSC, sendo que as amostras indeformadas de solo foram empregadas como células dos permeâmetros. Estas células foram previamente saturadas, para que a capilaridade não influenciasse os resultados da permeabilidade do solo. A Figura 3.1 mostra a visão geral dos permeâmetros usados no laboratório.

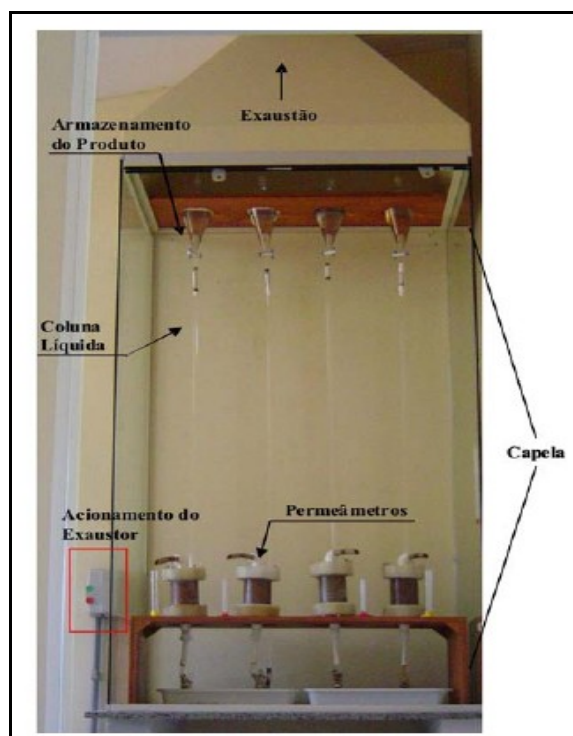


Figura 3.1 - Permeâmetros utilizados nos ensaios de permeabilidade.
FONTE: Amorim Júnior (2007).

3.3. Tratamento dos dados experimentais

Para maior compreensão dos fatores que governam a permeabilidade dos solos, relacionaram-se os valores experimentais da permeabilidade das amostras com as características do produto percolado e dos argilominerais presentes. Em virtude do grande número de amostras e resultados, foi necessário utilizar nesta etapa conhecimentos de estatística descritiva, com a ajuda do *software Excel 2007*, por meio do qual foram feitos gráficos de dispersão e do tipo diagrama de caixa para a interpretação dos resultados obtidos.

Os gráficos diagrama de caixa apresentam 5 valores para um dado conjunto de dados: os valores máximo e mínimo, a mediana (Md), e o primeiro ($Q1$, 25%) e o terceiro ($Q3$, 75%) quartil. O objetivo do uso da mediana e dos quartis, segundo Andrade e Ogliari (2004), é obter informações sobre a forma, o valor representativo, a dispersão e os valores discrepantes da distribuição dos dados observados. Além disso, sabe-se que a média e o desvio padrão são afetados, de forma exagerada, por valores extremos (valores altos ou baixos), e portanto não representam bem a realidade dos fatos. Desta forma, a mediana (Md) divide um conjunto de dados ao meio, onde 50% dos valores se posicionam abaixo da mediana, e 50% dos valores se posicionam acima da mediana (ANDRADE e OGLIARI, 2004). Os quartis estão estritamente ligados à definição de mediana. Andrade e Ogliari (2004) definem os quartis como divisores de um conjunto de dados em 4 partes iguais, sendo que aproximadamente 25% dos dados serão inferiores ao primeiro quartil, 50% dos dados ocupam posição inferior ao segundo quartil (Md), e aproximadamente 75% dos dados ocupam posição inferior ao terceiro quartil, o que significa que 25% dos valores estão localizados em posição superior ao $Q3$. A Figura 3.2 apresenta um típico gráfico diagrama de caixa.

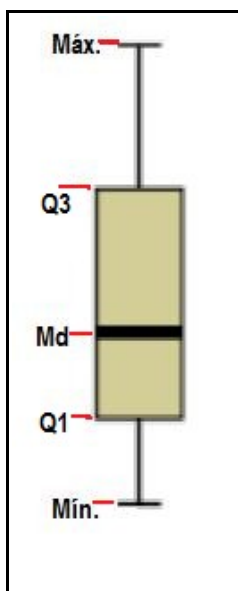


Figura 3.2 - Desenho esquemático de gráfico do tipo diagrama de caixa.

Além disso, por meio dos valores experimentais obtidos para a permeabilidade das amostras de solo, calculou-se a permeabilidade intrínseca de algumas amostras, de maneira a aplicar a Equação de Nutting (Equação 2.3). De acordo com Nutting (1930), amostras percoladas por líquidos diferentes apresentam, apesar das diferenças do produto permeado, a mesma permeabilidade intrínseca, uma vez que esta seria uma propriedade inerente ao meio. Nesta etapa, avaliaram-se apenas as amostras que foram percoladas por água e pelo produto orgânico (denominadas de amostras pareadas), e empregou-se para a gravidade o valor de $9,81 \text{ m.s}^{-2}$. Para a densidade e a viscosidade do fluido percolado foram utilizados valores encontrados na literatura, apresentados juntamente com os resultados.

Ainda com relação à permeabilidade intrínseca das amostras pareadas, aplicou-se a equação proposta por Mcwhorter e Sunada (1997) - Equação 2.4 -, a fim de calcular o coeficiente de permeabilidade a um determinado produto (conhecendo-se a sua densidade e viscosidade) a partir da permeabilidade intrínseca encontrada para água pela Equação de Nutting (Equação 2.3). Os valores teóricos encontrados para o coeficiente de permeabilidade foram então confrontados, por meio de gráficos feitos com o *software Excel* 2007, com os valores experimentais encontrados para este coeficiente. Estas análises também foram realizadas com o objetivo de verificar a teoria de Nutting (1930) sobre a permeabilidade intrínseca dos solos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Solos das Bacias de Contenção

4.1.1. Granulometria

As análises granulométricas foram imprescindíveis para classificar as amostras de solo com relação aos percentuais existentes de areia (fina, média e grossa), silte e argila e, assim, permitir uma melhor organização e análise dos fatores que influenciaram a permeabilidade do solo. Os resultados experimentais foram obtidos pela empresa Geodésia Estudos, Projetos e Assessoria LTDA. e pelo Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da UFSC. Com base nestes resultados, e por meio do diagrama trilinear textural simplificado (Figura 2.1), classificaram-se as amostras de solo segundo suas texturas nestas mesmas tabelas. As amostras cujos percentuais de argila e silte não foram analisados separadamente, e que por este motivo não puderam ser classificadas em uma dada textura com precisão, foram enquadradas em todas as classificações possíveis, e por isso algumas amostras receberam mais de uma denominação. Ao todo, classificaram-se as amostras em 7 categorias quanto à textura: textura média, siltosa, arenosa, arenosa ou média (arenosa/média), média ou argilosa (média/argilosa), média ou argilosa ou muito argilosa (média/arg./m. arg.) e, por fim, argilosa. Além disso, durante a classificação granulométrica, considerou-se a fração de material grosseiro como parte da fração de areia, pois este é o procedimento mais comum ao utilizar o diagrama triangular simplificado.

O gráfico da Figura 4.1 mostra os resultados encontrados para as porcentagens de argila, silte, finos (argila e silte) e areia para todas as amostras de solo. Este

gráfico é do tipo diagrama de caixa, sendo que para interpretação dos resultados observaram-se preferencialmente o intervalo entre o primeiro e o terceiro quartis, que indicam, respectivamente, o valor abaixo do qual estão 25% das amostras e o valor acima do qual estão também 25% das amostras. Isto significa, conforme já explicado anteriormente, que 50% das amostras possuem valores localizados entre estes quartis. Particularmente, conjuntos de dados com grandes amplitudes entre o primeiro e o terceiro quartis podem indicar grande variação das propriedades das amostras analisadas.

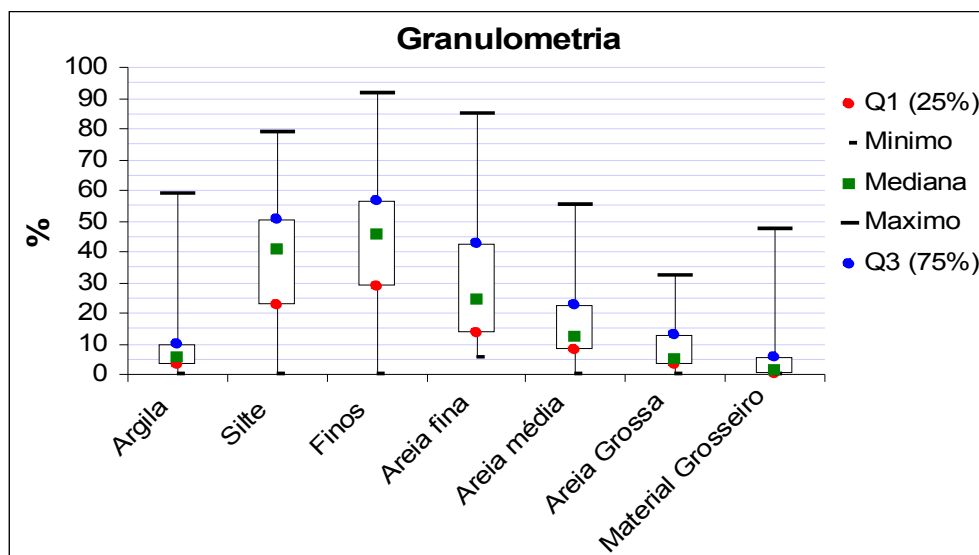


Figura 4.1 - Granulometria por terminal e geral das amostras de solo analisadas.

Analisando-se o gráfico da Figura 4.1, verificou-se que em 75% das amostras analisadas de todos os terminais a fração argilosa não corresponde a mais de 9,9% do solo, embora a literatura indique que mesmo pequenas porcentagens de argila podem influenciar fortemente o comportamento dos solos. Com relação à fração de silte, as amostras apresentaram o primeiro ($Q1$) e o terceiro ($Q3$) quartis com os valores respectivos de 22,69 e 50,17%. Para os casos em que as frações de areia e silte não foram separadas, analisaram-se os finos (este procedimento também foi realizado para as amostras com areia e silte separadas, através do somatório destas duas frações), sendo que estes representavam para metade das amostras uma porcentagem no solo entre 28,68 e 56,41%.

Para a fração de areia, os maiores primeiro e terceiro quartis observados foram para a areia fina, nos valores, respectivamente, de 13,4 e 42,4%. Em seguida, os quartis da areia média apresentaram os valores de 8,0 ($Q1$) e 22,3% ($Q3$). Para os quartis da fração de areia grossa, encontraram-se os valores de 3,0 (primeiro quartil) e 12,5% (terceiro quartil). Por fim, para os materiais grosseiros, que também foram considerados neste trabalho como parte da fração de areia, foram observados os menores valores de $Q1$ e $Q3$, sendo eles, de forma respectiva, 0,00 e 5,7%.

O gráfico da Figura 4.2, a seguir, expressa as porcentagens de cada tipo de textura encontrada dentre todas as amostras de solo analisadas. Por meio deste gráfico, observou-se que a maioria das amostras foram classificadas com textura média (41%), enquanto que apenas 1% recebeu classificação de textura siltosa, e 3%

de textura argilosa. Entretanto, há que se considerar que um quarto das amostras foi classificada como sendo “média ou argilosa”, o que indica que a textura argilosa pode ser mais representativa do que o discutido.

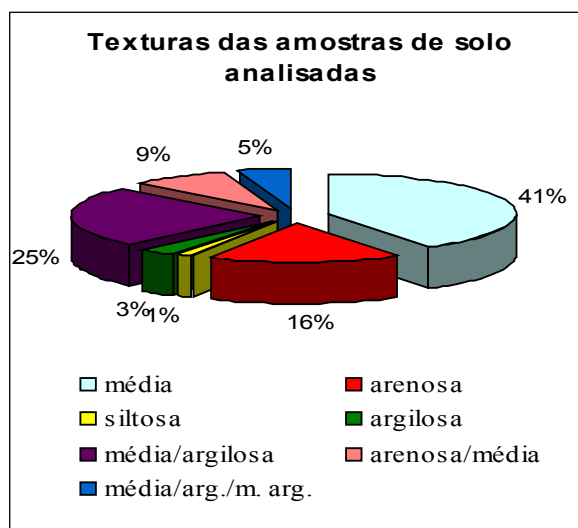


Figura 4.2 - Porcentagem das texturas de solo nas amostras analisadas

4.1.2. Presença de argilominerais

A presença de argilominerais nas amostras foi estudada em virtude das propriedades específicas que estes minerais apresentam, o que pode conferir às argilas características distintas. Conforme apresentado na revisão bibliográfica, a esmectita, a vermiculita, alguns tipos de clorita e os interestratificados formados por um destes minerais são considerados argilominerais com expansividade. Como as análises de difratometria de raios-X realizadas para identificação dos argilominerais não puderam distinguir os tipos de clorita existentes, decidiu-se considerá-las como possíveis minerais expansivos. Esta consideração, entretanto, não afeta os resultados, pois o número de amostras consideradas com alto potencial de expansão exclusivamente por causa da presença da clorita representa menos de 5% do total das amostras analisadas. Entretanto, cabe-se ressaltar que todos os argilominerais possuem um certo grau de expansividade, mas aqueles em que este fenômeno é mais acentuado foram especialmente classificados neste trabalho como argilominerais expansivos (os demais foram tratados como argilominerais pouco expansivos).

Desta forma, entre as 243 amostras analisadas, 168 apresentaram ao menos algum tipo de argilomineral expansivo, representando um valor de 69,1%. Dentre as amostras com argilominerais expansivos, 121 apresentaram vermiculita (o que representa 49,8% de todas as amostras, expansivas ou não); 7 possuíam esmectita (2,9% de todas as amostras); 69 apresentaram interestratificado ilita-esmectita (ou seja, 28,4% do total de amostras) e em 36 amostras (ou em 14,8% das 243 amostras) foi encontrada clorita. A Tabela 4-1 apresenta estes resultados organizados de maneira a facilitar a visualização dos dados.

Tabela 4-1- Porcentagem de amostras com argilominerais expansivos nos terminais.

Porcentagem de amostras com argilominerais expansivos											
Total		Solos expansivos		Esmectita		Vermiculita		I/S*		Clorita	
Número de amostras	%	Número de amostras	%	Número de amostras	%	Número de amostras	%	Número de amostras	%	Número de amostras	%
243	100,00	168	69,14	7	2,88	121	49,794	69	28,40	36	14,81

I/S – interestratificado ilita/esmectita.

4.1.3. Permeabilidade

A permeabilidade das amostras de solo foi medida com relação aos produtos mais críticos armazenados em cada terminal, sendo que algumas amostras também tiveram sua permeabilidade medida com relação à água. As tabelas do Anexo 01 mostram os resultados encontrados para a permeabilidade de cada amostra de solo, bem como o produto percolado em cada caso. Entretanto, deve-se ressaltar que para as amostras de solo dos Terminais C, D e E, os ensaios de permeabilidade ao produto foram realizados antes dos ensaios à permeabilidade à água, ao contrário dos Terminais F e G. Além disso, os resultados de permeabilidade à água e ao produto dos Terminais A e B são amostras não-pareadas. Neste caso, os valores de permeabilidade foram usados apenas nos resultados que não exigiram uma análise pontual das amostras, e sim, uma análise de tendência geral. Por fim, para os casos em que após 4 dias do início do ensaio de permeabilidade o produto não permeou completamente a amostra, estimou-se um valor de permeabilidade da amostra de solo ao produto de $1,0 \text{ E }^{-8} \text{ cm/s}$. A seguir, encontra-se a Figura 4.3, que apresenta um gráfico do tipo diagrama de caixa em escala logarítmica para visualização dos resultados de permeabilidade das amostras de solo (análise geral, de todos os terminais juntos) segundo o tipo de líquido percolado – produtos ou água.

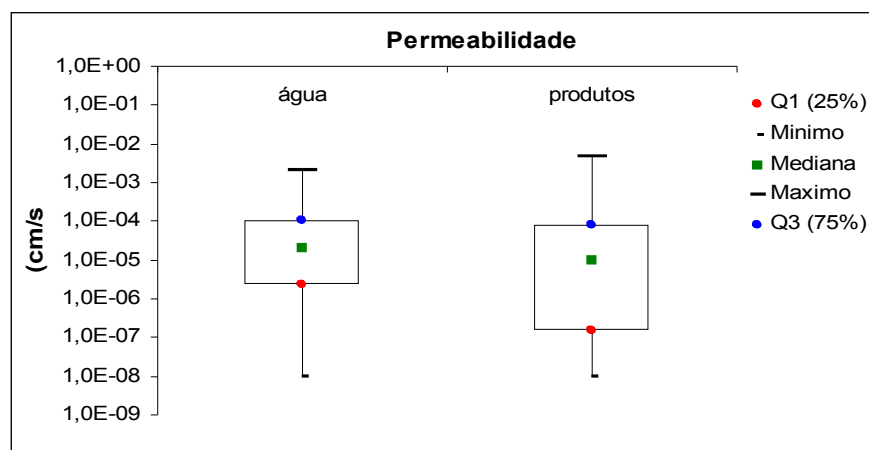


Figura 4.3: Permeabilidades das amostras de solo quanto ao fluido percolado.

Segundo o gráfico acima, os valores de permeabilidade aos produtos apresentados pelas amostras são, em geral, inferiores aos valores de permeabilidade à água. Entretanto, nesta análise foram considerados todos os ensaios realizados para a permeabilidade do solo, e por isso não se pode comparar diretamente os resultados da permeabilidade à água e ao produto, uma vez que não são amostras pareadas.

Analisando-se a tendência geral, 50% das amostras permeadas com produtos (do total de 240 ensaios) apresentaram valores de permeabilidade entre $1,5\text{E-}7$ e $8,0\text{E-}5$ cm/s, enquanto que para a água (foi analisada a permeabilidade à água de 158 amostras, sendo 112 pareadas) o intervalo entre o primeiro e o terceiro quartil ficou entre $2,3\text{E-}6$ e $9,9\text{E-}5$ cm/s. A mediana da permeabilidade aos produtos ($9,3\text{E-}6$ cm/s) também apresentou valor mais baixo do que a mediana das amostras permeadas por água ($2,0\text{E-}5$ cm/s). Quanto aos valores máximos e mínimos de permeabilidade, foram encontrados valores bem próximos para a permeabilidade à água (respectivamente, $2,0\text{E-}3$ e $1,0\text{E-}8$ cm/s) e ao produto ($4,9\text{E-}3$ e $1,0\text{E-}8$ cm/s, de forma respectiva).

4.2. Análise dos fatores que influenciam a permeabilidade dos solos

4.2.1. Argilominerais presentes nos solos

A importância dos argilominerais presentes no solo no estudo da permeabilidade a diferentes líquidos é defendida por diversos autores. Brown e Thomas (1984), por exemplo, afirmam que no estudo da permeabilidade a derivados de petróleo a presença dos argilominerais inviabiliza o uso da Equação de Nutting (Equação 2.3), empregada para encontrar a permeabilidade intrínseca dos solos. De acordo com Nutting (1930), a permeabilidade intrínseca seria uma propriedade inerente à matriz porosa, independente do líquido percolado, e teria relação direta com a permeabilidade aos fluídos.

Os gráficos da Figura 4.4 relacionam a permeabilidade experimental das amostras com a presença ou ausência de argilominerais expansivos. Para isto, dividiu-se os solos em dois grupos: (i) solos com argilominerais expansivos para aqueles que possuam esmectita, interestratificado ilita-esmectita, vermiculita ou clorita (Gráfico A) e (ii) solos com argilominerais pouco expansivos para as amostras que não apresentaram nenhum destes argilominerais (Gráfico B). Conforme explicado anteriormente, apesar da clorita ter sido considerada como sendo expansiva, os resultados encontrados não sofreram grandes alterações em função desta consideração, uma vez que as amostras ditas expansivas exclusivamente por causa da presença de clorita não correspondiam nem a 5% do total de amostras analisadas.

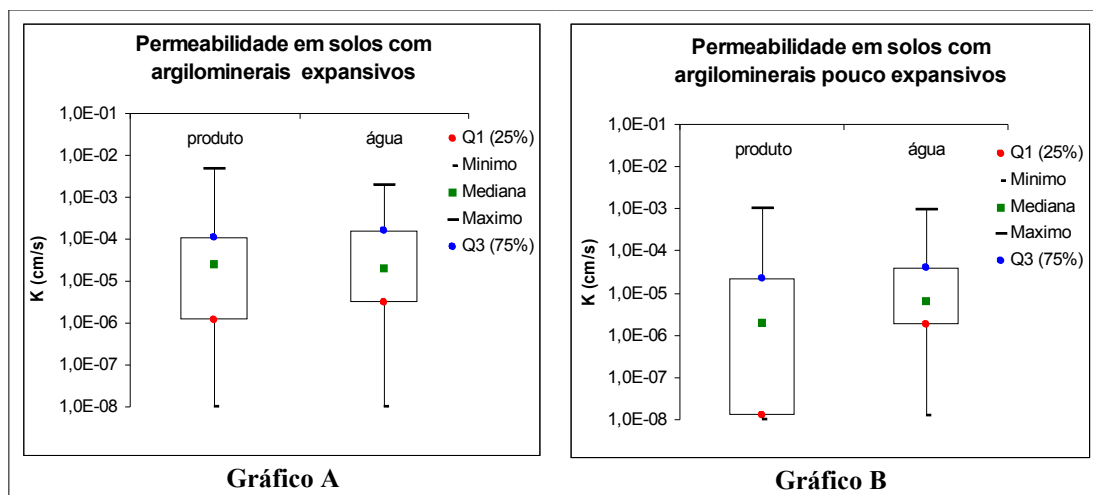


Figura 4.4-Permeabilidade relacionada à presença de argilominerais expansivos.

De acordo com os gráficos acima, na presença de argilominerais expansivos os valores de permeabilidade para os quartis das amostras percoladas pelo produto e pela água ficaram bastante próximos, na mesma ordem de grandeza. Para as amostras com argilominerais expansivos não foi observada influência destes argilominerais quando comparadas as permeabilidades alcançadas pelo produto e pela água. Uma possível explicação seria o fato de que na categoria “produtos” estão agrupados diferentes líquidos, com constantes dielétricas e mobilidades distintas. Assim, as diferentes características dos produtos podem ter influenciado a permeabilidade das amostras a tal ponto de não permitir nesta análise geral (sem distinguir o tipo de produto percolado) a influência da presença dos argilominerais expansivos ao se comparar a permeabilidade aos produtos e à água.

No Gráfico B da Figura 4.4 encontraram-se valores de permeabilidade ao produto e também à água menores do que os encontrados no Gráfico A. As amostras percoladas por produtos apresentaram o primeiro e o terceiro quartis, respectivamente, de $1,3E-8$ e $2,2E-5$ cm/s, enquanto que as amostras percoladas por água alcançaram os valores de $1,8E-6$ e $4,0E-5$ cm/s para estes mesmos quartis. Para as amostras percoladas por produto, as permeabilidades mais baixas na ausência de argilominerais expansivos podem ser explicadas de acordo com Gilligan e Clemence (1984), que afirmam que líquidos orgânicos percolados em solos argilosos formam uma estrutura mais granular devido a interação com os argilominerais expansivos, o que pode facilitar a passagem dos líquidos. Entretanto, a exemplo do ocorrido no Gráfico A da mesma figura, ao se comparar o comportamento da permeabilidade aos produtos e à água no mesmo tipo de amostra (neste caso, na ausência de argilominerais expansivos), não foi possível verificar a influência da inexistência de argilominerais expansivos nas permeabilidades das amostras, possivelmente devido à grande variedade de líquidos existentes na categoria “produtos”.

Além dessas análises, averiguou-se também a quantidade de argila e de finos nas amostras de solo que possuíam argilominerais muito expansivos, pois as análises de argilominerais presentes nas amostras de solo forneceram apenas resultados qualitativos, mas não quantitativos. Desta maneira, o resultado da avaliação da fração de argila das amostras de solo com argilominerais muito expansivos foi feita por um gráfico do tipo diagrama de caixa, mostrado na Figura 4.5.

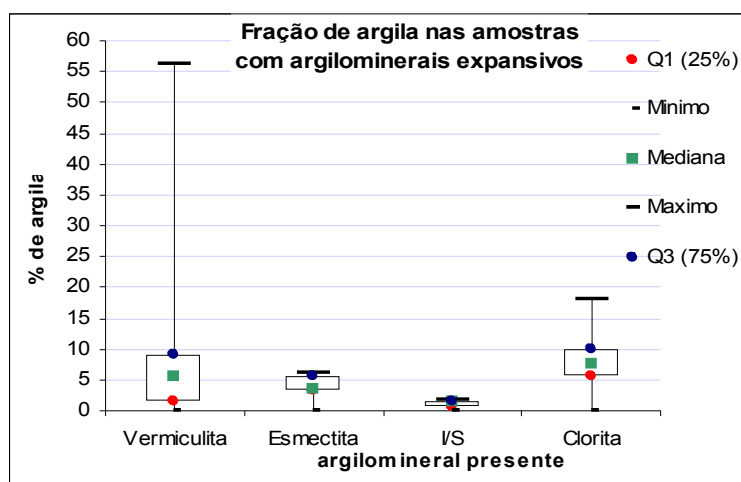


Figura 4.5-Porcentagem de argila nas amostras com argilominerais expansivos.

Avaliando-se o gráfico acima foi possível observar que, de uma maneira geral, as frações de argila das amostras de solos considerados expansivos não representavam grandes porcentagens da massa destas amostras, além do fato de que o pequeno intervalo entre o primeiro e o terceiro quartis encontrados para todas as amostras pode indicar que não havia muita variabilidade quanto à porcentagem de argila existente nestes solos. Estes resultados, em conjunto com as outras análises realizadas neste item, indicam que, mesmo para pequenas frações de argila, a presença dos argilominerais (sobretudo dos argilominerais expansivos) causou influência na permeabilidade das amostras. Em sua pesquisa, Oliveira (2001) encontrou valores menores para a permeabilidade intrínseca de solos ao acrescentar apenas 10% de argila com caulinita ou bentonita.

O maior terceiro quartil encontrado, por exemplo, foi para a clorita, no valor de 9,9%. Este valor significa que 75% das amostras que possuíam este argilomíneral eram constituídas de no máximo 9,9% de argila. Para a vermiculita, a esmectita e o interestratificado ilita-esmectita, este valor foi, respectivamente, 8,9, 5,6 e 1,5%.

A clorita também foi o argilomíneral que apresentou o maior valor para o primeiro quartil, 5,5%, valor este que indica que 75% de suas amostras possuíam mais de 5,5% de argila. Para este quartil, encontrou-se o valor de 1,6% para a vermiculita, 3,1% para a esmectita e apenas 0,7% para o interestratificado ilita-esmectita.

Com relação aos pontos extremos, o máximo de argila encontrado foi 56,3%, para amostras com vermiculita. As amostras com esmectitas, interestratificado ilita-esmectita e clorita apresentaram valores máximos de porcentagem de argila de 6,1%, 1,7% e 18,1%, respectivamente. Quanto ao valor mínimo de argila, todos os conjuntos de amostras expansivas separados por tipo de argilomíneral presente apresentaram valores nulos ou muito próximos de zero.

Particularmente, o interestratificado ilita-esmectita foi o argilomíneral cujas amostras possuíam menor fração de argila, pois os gráficos mostraram que 50% das amostras com este argilomíneral possuíam entre 0,7 e 1,5%. Além disso, o máximo de porcentagem de argila encontrada nas amostras com interestratificado ilita-esmectita foi de apenas 1,7%.

Para as amostras em que não foram separadas as frações de argila e silte, avaliou-se para os solos expansivos a porcentagem de finos da mesma maneira como foi avaliada a porcentagem de argila. Este procedimento foi feito também com as amostras que possuíam as frações de silte a argila distintas, sendo que neste caso somaram-se estas duas frações para obter a fração de finos. O gráfico da Figura 4.6 mostra os resultados obtidos.

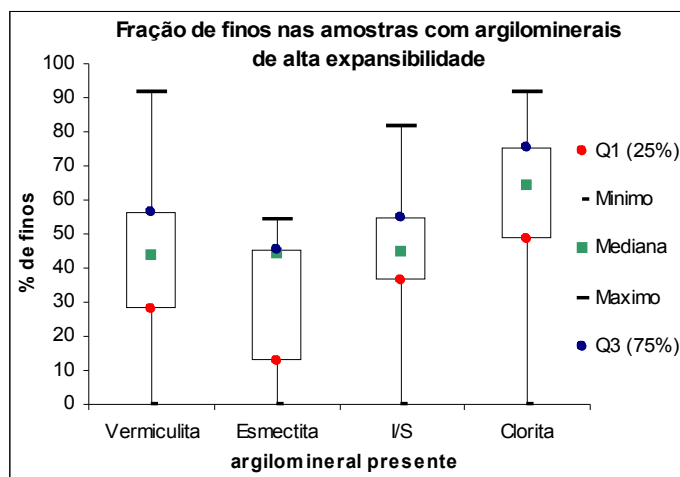


Figura 4.6: Porcentagem de finos nas amostras com argilominerais de alta expansibilidade.

Conforme o gráfico acima, as amostras com interestratificados illita-esmectita foram as que apresentaram menor intervalo entre o primeiro e o terceiro quartis (respectivamente, 36,6 e 54,7% de finos), onde se encontram 50% das amostras. Esta informação pode indicar a menor variação de porcentagem de finos entre as amostras que possuíam argilominerais muito expansivos. Para os outros argilominerais, encontraram-se os seguintes valores para o primeiro e para o terceiro quartis, de forma respectiva: 27,9 e 56,1% para a vermiculita, 12,4% e 45,1% para a esmectita e 48,2 e 75,4% para a clorita.

A esmectita foi o argilomineral que apresentou a menor porcentagem máxima de finos entre suas amostras, 54,3%. Com relação à porcentagem mínima, da mesma maneira que para argila, todos os conjuntos de amostras expansivas separados por argilomineral apresentaram amostras com valores nulos ou próximos de zero para a porcentagem de finos.

4.2.2. Propriedades dos fluidos

Dentre as características dos fluidos que influenciam a permeabilidade dos solos, a constante dielétrica e a mobilidade (relação entre a densidade e a viscosidade do líquido) são consideradas as mais importantes. Alguns autores, como Kinsky *et al.* (1971), defendem que líquidos com maiores constantes dielétricas tendem a provocar menores permeabilidades no solo, em virtude da grande espessura da dupla camada que provocam nas superfícies dos argilominerais. Para outros autores, como Caputo (1973), a viscosidade do fluido (e conseqüentemente sua mobilidade) deve ser considerada fator primordial no estudo da permeabilidade dos solos. Assim, avaliou-se a influência da constante dielétrica e da mobilidade dos líquidos utilizados

nos experimentos na permeabilidade das amostras de solo analisadas. A caracterização dos fluidos empregados nos experimentos foi obtida através de pesquisa bibliográfica, e é apresentada na tabela a seguir.

Tabela 4-2 - Características dos Líquidos Permeados.

Produto	Densidade (ρ) g/cm³	Viscosidade (μ) cP	Mobilidade (ρ/μ) g/cm³.cP	Constante Dielétrica (ϵ)
Água	1,00 a 29°C ¹	0,81 a 29°C ¹	1,23	80,08 ¹
Etanol	0,81 a 29°C ¹	1,24 a 29°C ¹	0,65	39,08 ¹
Nafta	0,60 a 25°C ²	0,97 a 25°C ³	0,61	2,00
Gasolina	0,73 a 29°C ¹	0,40 a 29°C ¹	1,82	2,07 ¹
Diesel	0,83 a 29°C ¹	3,75 a 29°C ¹	0,22	2,13 ¹
Lubrificante PNL 30	≈0,9 a 20°C ⁴	≈2,00 a 20°C ⁴	≈0,45	2,00 ¹⁰
Petróleo	0,81 a 20°C ⁵	100,00 a 20°C ⁶	8E ⁻³	2,00 ¹⁰
Óleo Combustível	0,88 a 20°C ⁷	3000,00 a 40°C ⁸	3 E ⁻⁰³	2,00 ¹⁰
Gasóleo	0,85 a 20°C ⁹	75000 ¹⁰	1,E ⁻⁰⁵	2,00 ¹⁰

FONTES: (1) Oliveira (2001); (2) NLM (2007); (3) ARB (2007); (4) Palma (2007); (5) CEPA (1999); (6) NAP (1995); (7) Silva (2001); (8) DEMEC (2004), (9) Portugal Telecom (2005), (10) valores estimados com base nas características da água e do óleo.

Para a avaliação da influência da mobilidade dos produtos no coeficiente de permeabilidade do solo, as amostras foram divididas conforme a presença de argilominerais expansivos e pouco expansivos, e ainda conforme a textura (argilosa ou não). Além disso, os líquidos permeados foram separados em 4 grupos: água (mobilidade de 1,23 g.cm⁻³.cP⁻¹), classe 2 (alta mobilidade, entre 1 e 2 g.cm⁻³.cP⁻¹), classe 3 (média mobilidade, entre 0,1 e 0,99 g.cm⁻³.cP⁻¹) e classe 4 (baixa mobilidade, inferior à 1 g.cm⁻³.cP⁻¹). Os gráficos da Figura 4.7 exibem em escala logarítmica os resultados obtidos para a relação entre a permeabilidade e a mobilidade das amostras de solo analisadas.

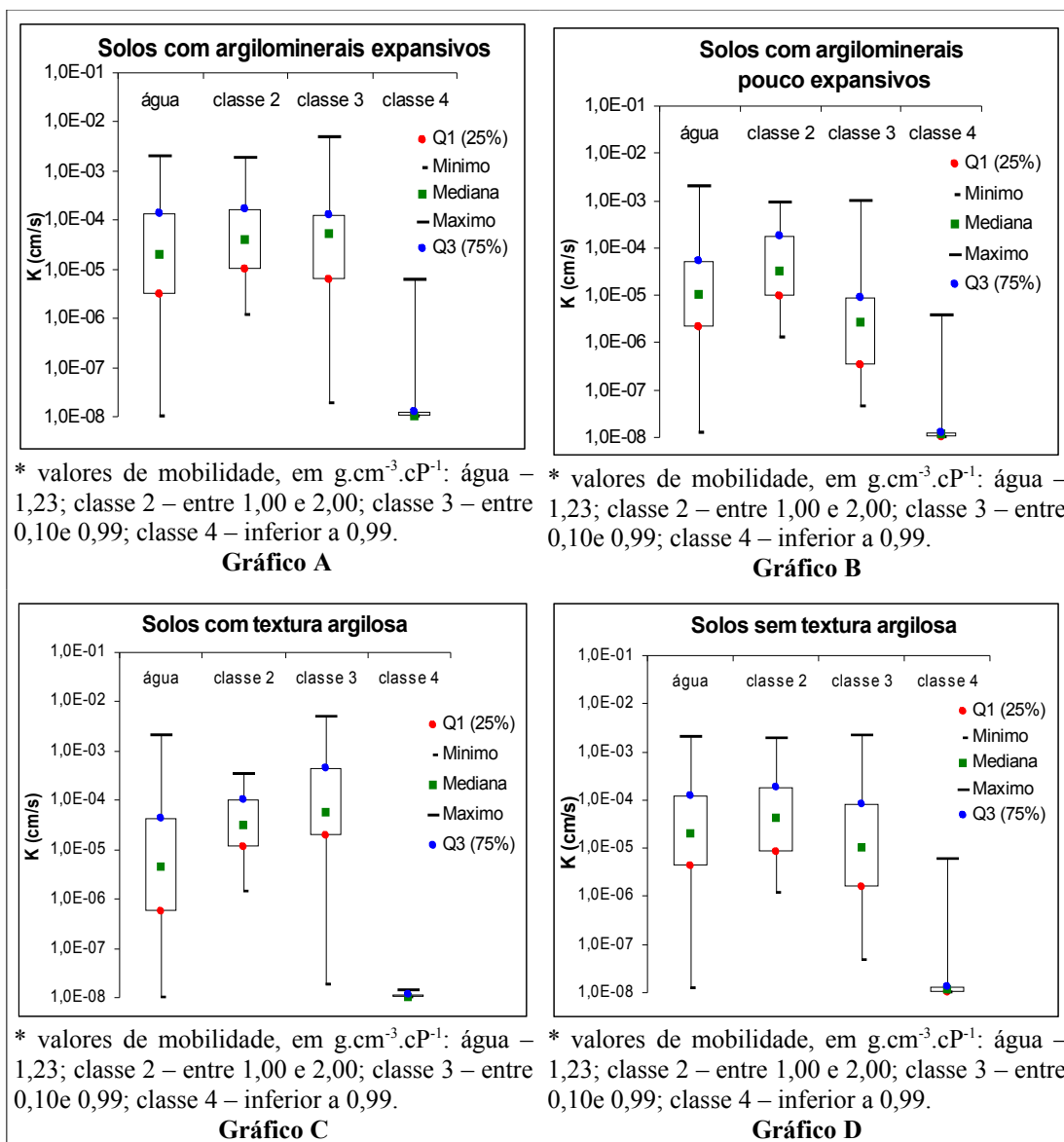


Figura 4.7 -Permeabilidade das amostras de solo relacionada à mobilidade dos líquidos.

Por meio da análise dos gráficos A e B da figura acima, foi possível constatar que, na ausência dos argilominerais muito expansivos, a mobilidade dos líquidos foi quem governou a permeabilidade das amostras de solo analisadas, pois as amostras que alcançaram os maiores valores de permeabilidade foram as amostras de alta mobilidade (classe 2, com primeiro e terceiro quartis no valor de $9,2\text{E-}6$ e $1,7\text{E-}4$ cm/s, respectivamente), seguidas em ordem da água (Q1 de $2,1\text{E-}6$ e Q3 de $5,2\text{E-}5$ cm/s), das amostras de mobilidade média (classe 3, com $3,4\text{E-}7$ cm/s para o primeiro quartil e $9,0\text{E-}6$ cm/s para o terceiro quartil) e das amostras de mobilidade baixa (classe 4, com $1,0\text{E-}8$ cm/s para Q1 e $1,3\text{E-}8$ cm/s para Q3). Na presença de argilominerais expansivos, no entanto, não foi possível constatar a mesma influência da mobilidade, possivelmente devido a interação destes argilominerais com o líquido percolado e a conseqüente alteração da estrutura dos solos. Porém, para as amostras percoladas por líquidos de baixa mobilidade (classe 4), a presença ou ausência dos argilominerais expansivos não influenciou a baixa permeabilidade encontrada, sempre na ordem de

1E-8 cm/s. Para estas amostras, portanto, a baixa mobilidade foi decisiva na permeabilidade dos solos aos produtos (para classe 4, os produtos percolados são o petróleo, o óleo e o gasóleo) independentemente das outras características do meio.

Os gráficos C e D da Figura 4.7 mostraram a relação entre a permeabilidade e a mobilidade dos líquidos percolados de acordo com a textura das amostras. Nestes gráficos, de maneira semelhante aos gráficos A e B, as amostras de solo percoladas por produtos de baixa mobilidade (classe 4) apresentaram baixa permeabilidade independente do tipo de textura de solo, indicando mais uma vez que a mobilidade muito baixa foi o fator que mais influenciou na permeabilidade dos solos. Além disso, da mesma maneira que para as amostras com argilominerais pouco expansivos, observou-se que para amostras sem textura argilosa a mobilidade foi determinante para a permeabilidade do solo, sendo que as amostras percoladas pelos líquidos menos móveis foram as que alcançaram menores valores de permeabilidade (para estas amostras, o primeiro quartil foi de 1,5E-6 cm/s e o terceiro de 8,1E-5 cm/s). O contrário ocorreu para as amostras de textura argilosa: neste caso, as amostras percoladas pelos produtos da classe 3 (média permeabilidade) apresentaram valores de permeabilidade maiores do que as amostras percoladas por água e pelos produtos da classe 2 (alta mobilidade). Para a classe 3, os valores do primeiro e do terceiro quartil foram, respectivamente, 1,9E-5 e 4,4E-4 cm/s, sendo que para classe 2 estes valores foram de 1,1E-5 e 1,0E-4 cm/s. Isto significa que para texturas argilosas a mobilidade não exerceu a mesma influência que havia exercido para as amostras de textura não-argilosa, provavelmente pelo fato de que em texturas argilosas a probabilidade de ocorrerem argilominerais expansivos é maior, aumentando também as chances de interação entre os produtos percolados e a superfície destes argilominerais. Estas interações podem alterar a estrutura dos poros e facilitar a passagem dos líquidos, de forma a influenciar permeabilidade mais do que a própria mobilidade.

Com relação à constante dielétrica, esta propriedade é importante pois tem relação com a polaridade do líquido, e a interação entre o fluido e os argilominerais dotados de carga não-neutra pode alterar a permeabilidade dos solos. Por este motivo, na análise da influência da constante dielétrica dos fluidos na permeabilidade do solo, resolveu-se separar as amostras de duas maneiras: (i) amostras de solo com argilominerais expansivos e amostras de solo com argilominerais pouco expansivos, e (ii) amostras de solo classificadas com textura “argilosa”, “média ou argilosa”, “média ou argilosa ou muito argilosa” e “siltosa” (denominadas no gráfico de “texturas argilosas”), ou amostras de solo classificadas com outro tipo de textura (denominadas no gráfico de “texturas não-argilosas”). Além disso, separaram-se os líquidos permeados em três grupos, em função das diferentes constantes dielétricas encontradas: água (constante dielétrica de 80,08), etanol (constante dielétrica de 39,08) e demais líquidos (constante dielétrica entre 2 e 4,5). Os gráficos em escala logarítmica apresentados abaixo, na Figura 4.8, mostram os resultados encontrados para a permeabilidade das amostras de solo em função da constante dielétrica do líquido permeado.

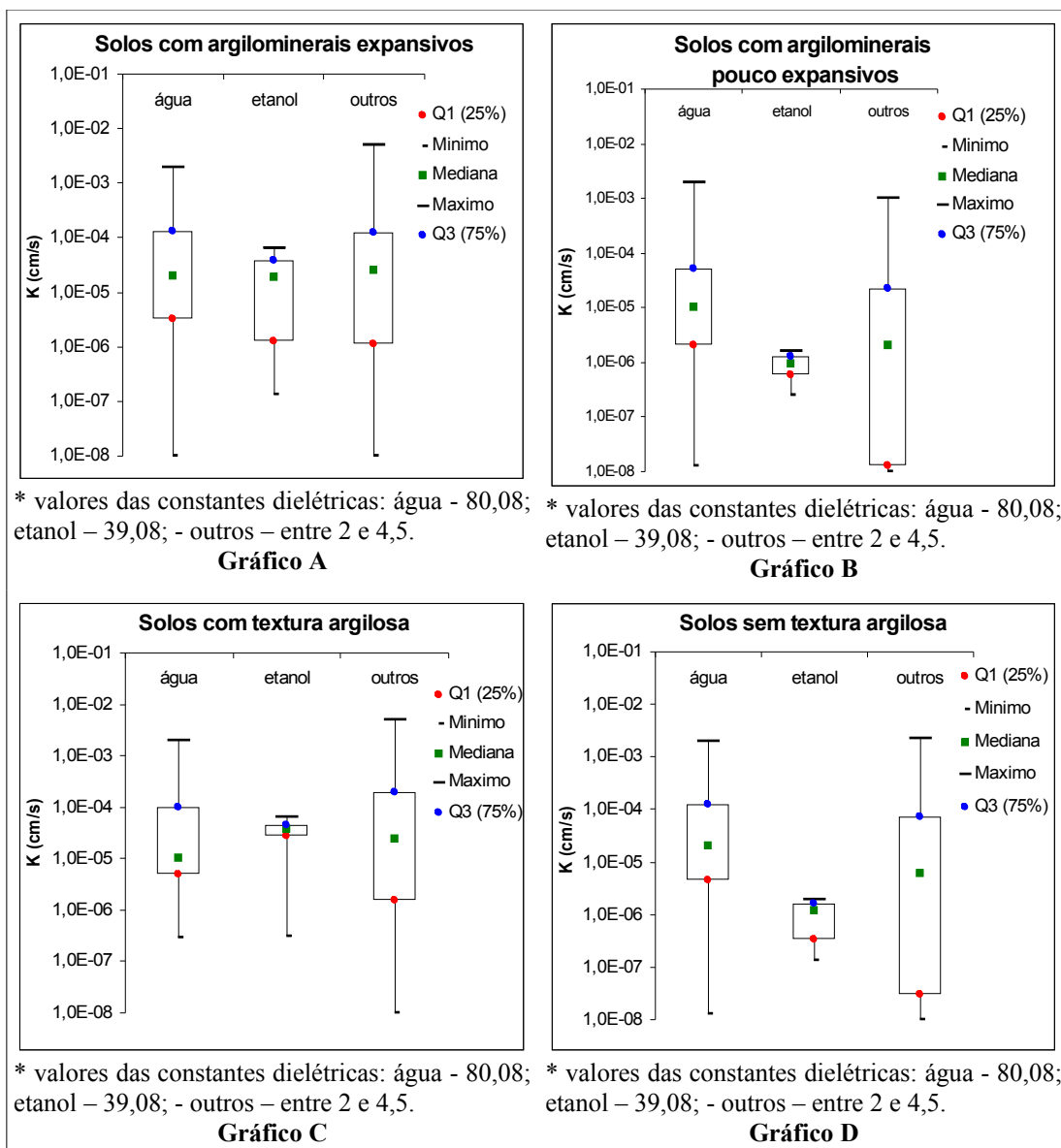


Figura 4.8: Permeabilidade das amostras de solo relacionada à constante dielétrica dos líquidos.

De acordo com a figura acima, comparando-se os gráficos A e B, observou-se para as amostras de solo com argilominerais expansivos um comportamento semelhante entre a permeabilidade à água e aos outros produtos (exceto o etanol). Para a permeabilidade à água, estas amostras apresentaram o primeiro e o terceiro quartil com o valor respectivo de $3,1E-6$ e $1,3E-4$ cm/s, enquanto que para os outros produtos estes valores foram de $1,1E-6$ e $1,2E-4$ cm/s. Entretanto, ao se analisar as amostras com argilominerais pouco expansivos, foi possível notar que a permeabilidade aos outros produtos (sem contar o etanol) quando comparada à permeabilidade à água teve um leve decréscimo: para a água, a permeabilidade das amostras de solo com argilominerais pouco expansivos alcançou os valores de $2,1E-6$ e $5,2E-5$ cm/s, para, respectivamente, o primeiro e o terceiro quartis, enquanto que para o produto estes valores foram de exatamente $1,3E-8$ e $2,2E-5$ cm/s. De acordo com Gilligan e Clemence (1984), devido à presença dos

argilominerais os líquidos orgânicos percolados em solos argilosos podem formar tactóides ou agregados com estrutura planar, aumentando a permeabilidade aos líquidos. A formação de tactóides pode explicar o motivo pelo qual na presença de argilominerais expansivos os produtos (grupo “outros”) tiveram sua permeabilidade mais alta e próxima ao valor da permeabilidade à água. Com relação ao etanol, também foi observado que sua permeabilidade em solos contendo argilominerais expansivos foi maior do que na ausência deste argilominerais. Entretanto, o baixo número de amostras com argilominerais pouco expansivos permeadas por etanol (apenas 2) dificulta a interpretação da influência da polaridade deste líquido na permeabilidade de solos. Ainda com relação aos gráficos A e B, verificou-se que, de uma maneira geral, todos as categorias de líquidos percolados obtiveram maior permeabilidade na presença dos argilominerais mais expansivos independente do valor da sua constante dielétrica, o que indica a importância da interação entre o líquido e os argilominerais na permeabilidade dos solos.

Analisando-se os gráficos C e D da Figura 4.8, que relacionam a permeabilidade à água, ao etanol e aos outros produtos à textura do solo (argilosa ou não), observou-se que, para as amostras percoladas por água praticamente não houve diferença entre as amostras classificadas com textura argilosa e as amostras não-argilosas, mesmo tendo a água um alto valor de constante dielétrica. Já para o etanol e para os outros produtos, houve visível diminuição da permeabilidade das amostras de textura não-argilosa. As amostras de textura argilosa percoladas pelo etanol apresentaram os valores de $2,7E-5$ e $4,5E-5$ cm/s para o primeiro ($Q1$) e o terceiro ($Q3$) quartis, respectivamente, enquanto que as amostras classificadas com textura não-argilosa apresentaram estes mesmos quartis nos valores de $3,4E-7$ e $1,6E-6$ cm/s. Para os outros produtos, as amostras de textura argilosa obtiveram os valores de $1,5E-6$ e $1,9E-4$ cm/s para o $Q1$ e para o $Q3$, respectivamente, enquanto que as amostras não classificadas como argilosas apresentaram os valores de $3,0E-8$ e $7,3E-5$ cm/s para estes quartis. Este aumento dos valores de permeabilidade ao grupo “outros produtos” e do etanol nas amostras de textura argilosa pode complementar os resultados encontrados para o aumento da permeabilidade na presença de argilominerais muito expansivos, justificada pela possível formação de tactóides que facilitariam a passagem de líquidos orgânicos em solos com argilominerais.

4.2.3. Avaliação da permeabilidade intrínseca de Nutting

Com base nos resultados experimentais apresentados pelas amostras de solo para a permeabilidade ao produto e à água, calculou-se a permeabilidade intrínseca de Nutting (1930) para as amostras percoladas por água e pelo produto. Segundo o autor, por meio da Equação 2.3 deveriam ser encontrados os mesmos valores de permeabilidade intrínseca para uma mesma amostra percolada por diferentes fluidos, uma vez que esta seria uma propriedade inerente à matriz porosa. Para a aplicação da Equação de Nutting (Equação 2.3) foi necessário o emprego dos valores das características do produto apresentadas na Tabela 4-2, sendo que estes valores foram adotados segundo a literatura consultada.

Desta forma, as tabelas do Anexo 02 mostram os valores encontrados para permeabilidade intrínseca das amostras de solo de todos os terminais quando permeadas pelo produto e pela água. Nesta etapa não foram utilizados os valores de

permeabilidade à água e ao produto das amostras não-pareadas. Além disso, também não foram utilizados os valores estimados para a permeabilidade aos produtos que não percolaram completamente o meio após 4 dias de experimento, a fim de evitar possíveis imprecisões.

Os resultados da permeabilidade intrínseca calculados a partir da permeabilidade experimental ao produto foram diferentes daqueles calculados a partir da permeabilidade experimental à água, conforme mostram as tabelas do Anexo 02. Entretanto, deve-se ressaltar que os valores de mobilidade dos líquidos empregados nos ensaios de permeabilidade não foram medidos, e sim adotados da literatura, o que pode ter influenciado os resultados encontrados. De acordo com os valores de mobilidade adotados para os líquidos permeados, a Equação de Nutting não pôde ser aplicada a todas as amostras de solo analisadas, possivelmente em virtude das frações de argila contendo argilominerais. Além disso, algumas amostras apresentaram a permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade à água maior do que quando calculada a partir da permeabilidade ao produto, enquanto que outras amostras apresentaram comportamento contrário.

Seguindo-se a análise da permeabilidade intrínseca de Nutting (1930), elaboraram-se gráficos do tipo diagrama de caixa, em escala logarítmica, mostrados nas figuras abaixo. Através destes gráficos foi possível observar os valores encontrados para a permeabilidade intrínseca a partir da permeabilidade experimental ao produto e à água para todas as amostras de solo (Figura 4.9), e para solos (i) contendo argilominerais argilosos expansivos (Gráfico A, Figura 4.10) ou (ii) solos com argilominerais de baixa expansividade (Gráfico B, Figura 4.10). Os argilominerais considerados neste estudo expansivos foram a esmectita, a vermiculita, o interestratificado illita-esmectita e as cloritas.

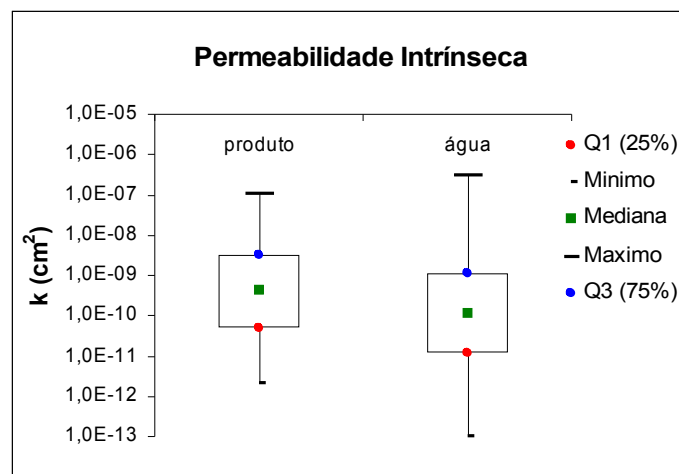


Figura 4.9-Permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade ao produto e à água, sem distinção quanto à presença de argilominerais.

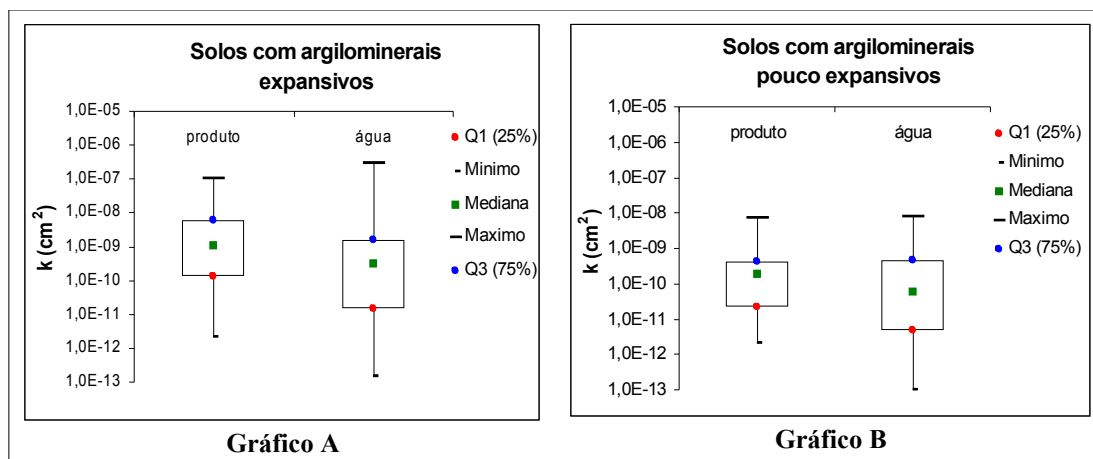


Figura 4.10-Permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade ao produto e à água, em solos com argilominerais expansivos e com argilominerais pouco expansivos.

No gráfico da Figura 4.9 verificaram-se valores de permeabilidade intrínseca para o produto ($4,8\text{E-}11 \text{ cm}^2$ para o primeiro quartil e $3,2\text{E-}9 \text{ cm}^2$ para o terceiro quartil, entre os quais se localizam 50% das amostras) maiores do que para a água ($1,2\text{E-}11 \text{ cm}^2$ para o primeiro quartil e $1,1\text{E-}9 \text{ cm}^2$ para o terceiro quartil). Estes resultados estão de acordo com as conclusões de autores como Mesri e Olson (1971), que acreditam existir uma relação inversa entre a polaridade e permeabilidade a um líquido. Assim, o fato da permeabilidade intrínseca dos produtos ter sido maior do que a da água pode ser explicado pela baixa polaridade dos produtos percolados quando comparados à polaridade da água. Na presença de argilominerais (expansivos ou pouco expansivos), a permeabilidade intrínseca, que é uma propriedade inerente ao meio, é alterada de acordo com a polaridade do líquido permeante, o que limitaria a aplicação da Equação de Nutting (Equação 2.3).

Com relação aos solos com argilominerais expansivos, para a permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade ao produto, o primeiro quartil apresentou um valor de $1,3\text{E-}10 \text{ cm}^2$, sendo que o terceiro quartil apresentou o valor de $5,8\text{E-}9 \text{ cm}^2$. Para a permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade à água, foram encontrados valores menores para o primeiro e terceiro quartis, sendo eles, respectivamente, $1,4\text{E-}11$ e $1,6\text{E-}9 \text{ cm}^2$. Esta diferença de valores, que é menos evidente para as amostras com argilominerais pouco expansivos (Gráfico B, Figura 4.10), possivelmente é devida a interação dos líquidos permeados com a superfície dos argilominerais. De acordo com autores como Kinsky *et al.* (1971), a água por ser mais polar que os demais produtos causa uma dupla-camada de espessura maior nos argilominerais expansivos da fração argilosa, implicando assim numa menor permeabilidade do meio. Desta maneira, na presença de argilominerais expansivos a diferença de polaridade entre a água e os produtos foi um pouco maior. Além disso, há ainda o fenômeno de tactóides descrito para a percolação de líquidos orgânicos em solos argilosos por Gilligan e Clemence (1984), que pela formação de uma estrutura mais granular facilitariam a passagem do produto (isto pode ter ocorrido com as amostras percoladas por produtos, pois elas alcançaram valores de permeabilidade intrínseca maiores que as amostras percoladas por água).

Nas amostras com argilominerais pouco expansivos, conforme já afirmado, a diferença da permeabilidade intrínseca entre as amostras percoladas por produto e

água foi menor. Mesmo assim, pode-se afirmar que mesmo as amostras com argilominerais de baixa expansibilidade apresentaram valores de permeabilidade intrínseca relacionada à água menores do que os valores relacionados ao produto, indicando que a polaridade da água tenha causado um decréscimo na permeabilidade dos solos com ou sem argilominerais expansivos. Para as amostras percoladas por produtos, encontraram-se os valores de permeabilidade intrínseca para o primeiro e o terceiro quartis, respectivamente, de $2,1\text{E-}11$ e $4,2\text{E-}10 \text{ cm}^2$, sendo que para a permeabilidade à água estes valores foram de $4,5\text{E-}12$ e $4,6\text{E-}10 \text{ cm}^2$.

A verificação da permeabilidade intrínseca de Nutting (1930) também foi feita por meio da aplicação da equação de Mcwhorter e Sunada (1997) - Equação 2.4. Nesta etapa, por meio da permeabilidade intrínseca calculada a partir da permeabilidade à água, calcularam-se os valores teóricos de permeabilidade ao produto para as amostras de solo pareadas (ou seja, para as amostras que foram permeadas por água e por produto). No cálculo da permeabilidade intrínseca foram adotados para os líquidos permeados valores de mobilidade da literatura, o que deve ser considerado nas conclusões desta etapa do trabalho. Após, os valores teóricos de permeabilidade ao produto foram comparados aos valores experimentais obtidos pelos ensaios com os permeômetros. As tabelas do Anexo 03 mostram os valores encontrados teoricamente para a permeabilidade ao produto, bem como seu respectivo valor experimental e a diferença entre eles.

Desta maneira, os gráficos da Figura 4.11 e da Figura 4.12 apresentam a relação (curva azul) entre a permeabilidade real ao produto (experimental) e a permeabilidade calculada a partir da permeabilidade intrínseca de Nutting (1930). Para Nutting (1930), estes valores deveriam ser iguais, e é justamente esta igualdade de Nutting (1930) que representa a curva rosa nesses gráficos. Para visualização da influência da constante dielétrica do produto, os gráficos da Figura 4.11 mostram a relação entre a permeabilidade ao produto teórica e experimental para os diferentes grupos de constante dielétricas dos líquidos utilizados - etanol (constante dielétrica de 39,08) e demais produtos (constante dielétrica entre 2 e 4,5). Já os gráficos da Figura 4.12 mostram os resultados encontrados segundo a presença ou ausência de argilominerais expansivos.

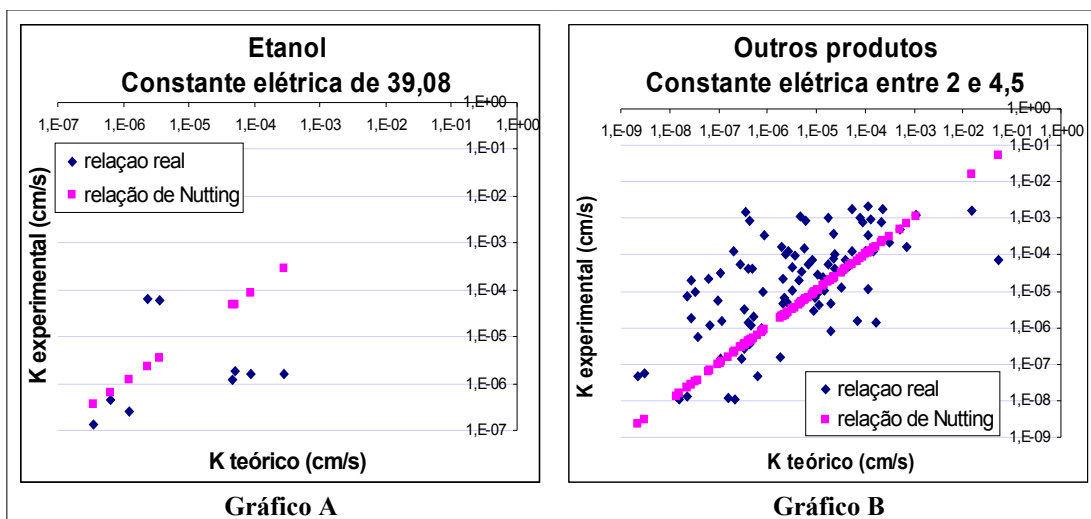


Figura 4.11- Relação entre a permeabilidade experimental e a permeabilidade teórica ao produto de acordo com a constante dielétrica.

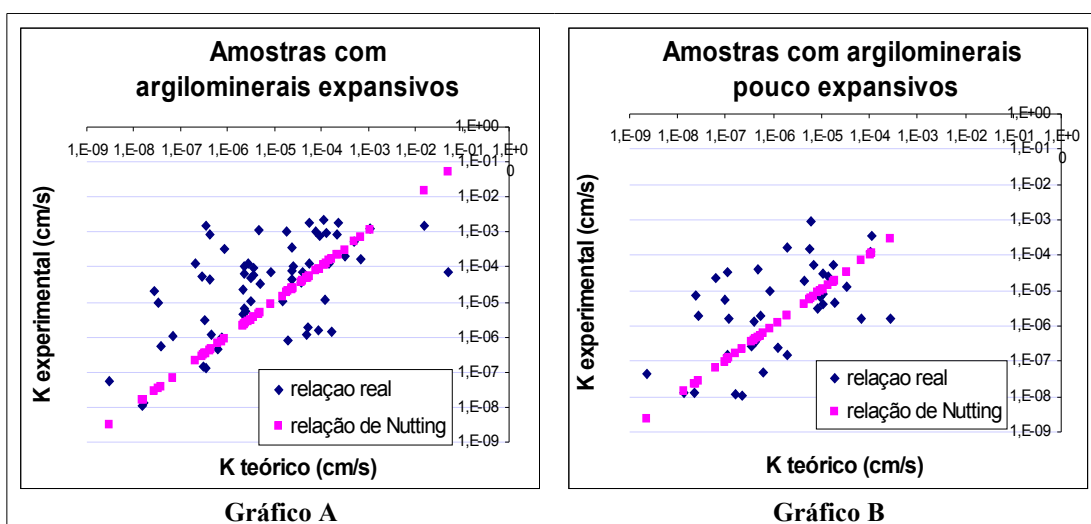


Figura 4.12 - Relação entre a permeabilidade experimental e a permeabilidade teórica ao produto de acordo com a presença ou ausência de argilominerais expansivos.

Com relação aos resultados encontrados para a constante dielétrica e para o etanol (constante dielétrica de 39,08), o Gráfico A da Figura 4.11 mostra que na maior parte das vezes a curva azul (relação real entre os valores experimentais e os valores teóricos de permeabilidade ao etanol) esteve abaixo da curva rosa (relação ideal de Nutting), o que indica que, geralmente, os valores teóricos de permeabilidade ao álcool foram maiores que os valores medidos. Entretanto, a interpretação destes resultados foi comprometida pelo baixo número de amostras percoladas por etanol – apenas 9 no total. Quanto ao Gráfico B da Figura 4.11, para os produtos com baixa constante dielétrica (entre 2 e 4,5) a maioria dos pontos da curva que mostra a relação real entre os valores teóricos e experimentais da permeabilidade ao produto (curva azul) ficou acima da curva rosa, que mostra a relação descrita por Nutting (1930) para os valores de permeabilidade experimentais e para os valores calculados pela permeabilidade intrínseca. Isto significa que os valores teóricos de permeabilidade foram, na maioria da vezes, inferiores ao

experimentais. Estes resultados são coerentes pois alguns autores, como Gilligan e Clemence (1984), defendem que a passagem de líquidos orgânicos nos solos, devido à presença dos argilominerais de argila, pode causar a formação de tactóides, tornando maior a permeabilidade dos solos. Esta possibilidade, no entanto, não é considerada por Nutting (1930), e talvez por este motivo os valores calculados a partir da permeabilidade intrínseca subestimaram a permeabilidade ao produto. Além disso, outra possível causa seria o fato de que a permeabilidade intrínseca usada para o cálculo da permeabilidade teórica ao produto foi encontrada através da permeabilidade à água. A água é mais polar do que os produtos percolados, e, segundo Kinsky *et al.* (1971), devido à sua alta polaridade acaba formando grandes camadas duplas de grande espessura nas superfícies dos argilominerais, diminuindo assim a permeabilidade do solo. Desta forma, ao utilizar a permeabilidade intrínseca relacionada à água para o cálculo da permeabilidade ao produto os menores efeitos provocados pelos produtos na camada dupla (devido à menor polaridade) não estariam sendo considerados, e os valores teóricos da permeabilidade ao produto seriam, logicamente, menor do que os experimentais. Uma última justificativa para a diferença entre os valores teóricos e experimentais de permeabilidade ao produto seria o fato de terem sido empregados na Equação de Nutting valores das características do produto adotados da literatura, o que torna necessário ter cuidado com as conclusões baseadas nos gráficos apresentados.

Quanto à avaliação da influência de argilominerais expansivos na teoria da permeabilidade intrínseca de Nutting (1930), o Gráfico A da Figura 4.12 indica que, na presença de argilominerais expansivos, a maioria dos pontos da curva azul (relação real entre os valores teóricos e experimentais da permeabilidade ao produto) estiveram localizados acima da curva rosa, que mostra a relação de Nutting (1930) para os valores medidos e calculados da permeabilidade ao produto. Assim, pode-se afirmar que, para amostras com argilominerais expansivos, os valores calculados para permeabilidade ao produto foram subestimados em relação aos valores medidos, sendo que esta análise é baseada nos valores de mobilidade dos líquidos permeados adotados da literatura. De fato, sabe-se que na presença de argilominerais expansivos a água, por possuir alta polaridade, reage com as cargas das superfícies dos argilominerais, causando sua expansão. De acordo com Kinsky *et al.* (1971), quanto maior a polaridade do líquido, maior essa expansão e menor a permeabilidade do solo ao produto. Como a permeabilidade teórica aos produtos (que são menos polares que a água) foi estimada a partir da permeabilidade intrínseca baseada na permeabilidade à água, e como havia argilominerais expansivos no solo, a reatividade entre os produtos menos polares e a superfície dos argilominerais foi assumida como sendo semelhante à reatividade provocada pela água (foi superestimada), o que pode não ser verdade. Neste caso, os valores de permeabilidade teóricos foram menores que os reais, já que na realidade os produtos são menos reativos que a água e expandem menos os argilominerais. Entretanto, não é possível afirmar com segurança que a Equação de Nutting (Equação 2.3) mostrou-se inadequada para solos com argilominerais expansivos, pois os resultados podem ter sido alterados pelo fato da mobilidade dos produtos empregada na Equação de Nutting não ter sido medida, e sim adotada.

Para o Gráfico B da Figura 4.12, que representa as amostras com argilominerais pouco expansivos, os resultados ficaram divididos: alguns valores de

permeabilidade teórica foram superestimados quando comparados com a permeabilidade medida, outros foram subestimados. Assim, na ausência de argilominerais expansivos, não foi encontrada uma tendência para a relação entre as permeabilidades teórica e experimental das amostras de solo.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho, que faz parte de uma das linhas de pesquisa do laboratório REMAS da Universidade Federal de Santa Catarina, em parceria com a TRANSPETRO/PETROBRAS e o CENPES/PETROBRAS, apresentou um estudo dos fatores que influenciaram a permeabilidade de solos percolados por hidrocarbonetos de petróleo. Analisou-se a permeabilidade ao produto e à água de amostras de solo de bacias de contenção de sete diferentes terminais de armazenamento de petróleo e derivados. As amostras de solo foram caracterizadas com base no banco de dados dos relatórios dos sete terminais quanto à granulometria, à textura, à presença de argilominerais e à permeabilidade ao produto e à água. De acordo com os resultados obtidos analisou-se a influência das características dos líquidos permeados (constante dielétrica e mobilidade) e da presença de argilominerais expansivos no solo nas permeabilidades encontradas. Neste sentido, aplicou-se também para solos com e sem argilominerais expansivos a equação proposta por Nutting (1930) para o cálculo da permeabilidade intrínseca do solo, que teoricamente seria independente das características do fluido. Desta forma, as principais conclusões deste trabalho foram:

- A maioria das amostras possuía textura média (41%), enquanto que apenas 1% recebeu classificação de textura siltosa, e 3% de textura argilosa. Mesmo assim, foram encontrados argilominerais expansivos em 69,1% do total das 243 amostras analisadas. Para a permeabilidade os valores encontrados para os produtos foram, em geral, inferiores aos valores de permeabilidade à água.
- Ao se comparar os valores experimentais de permeabilidade entre os solos com argilominerais expansivos e os solos com argilominerais pouco expansivos observou-se para as amostras percoladas por produto permeabilidades mais baixas na ausência de argilominerais expansivos.
- Apesar do efeito da presença dos argilominerais expansivos na permeabilidade das amostras de solo ao produto (quando comparado às amostras com argilominerais pouco expansivos) verificou-se que, em 75% das amostras de solo que possuíam ao menos um argilomineral expansivo, as frações de argila não representavam 10% da massa destas amostras. Estes resultados, em conjunto com as outras análises sobre os argilominerais, indicam que, mesmo para pequenas frações de argila, a presença dos argilominerais (sobretudo dos argilominerais expansivos) pode causar influência na permeabilidade dos solos.

- Na avaliação do efeito da mobilidade dos líquidos na permeabilidade dos solos foi possível constatar que, na ausência dos argilominerais expansivos, a mobilidade dos líquidos foi quem governou a permeabilidade das amostras de solo analisadas, pois as amostras que alcançaram os maiores valores de permeabilidade foram as amostras percoladas por produtos de maior mobilidade. Na presença de argilominerais expansivos, no entanto, não foi possível constatar a mesma influência da mobilidade, possivelmente devido a interação destes argilominerais com o líquido percolado e a conseqüente alteração da estrutura dos solos. Deve-se destacar ainda que as amostras percoladas por líquidos de baixa mobilidade (mobilidade inferior à $1 \text{ g.cm}^{-3}.\text{cP}^{-1}$) obtiveram coeficiente de permeabilidade na ordem de $1\text{E-}8 \text{ cm/s}$ independente da presença ou ausência dos argilominerais expansivos, indicando forte influência da mobilidade.
- Ainda com relação à mobilidade, observou-se que a textura do solo (argilosa ou não) também não influenciou a permeabilidade das amostras percoladas por líquidos de baixa mobilidade. Além disso, com relação às texturas, mais uma vez observou-se que a mobilidade pode ser determinante para a permeabilidade dos solos: em amostras sem textura argilosa, as amostras percoladas pelos líquidos menos móveis foram as que alcançaram menores valores de permeabilidade. Para texturas argilosas esta tendência não foi verificada, possivelmente devido ao fato de que nestas texturas a probabilidade de ocorrerem argilominerais é maior, aumentando também as chances de interação entre os produtos percolados e a superfície destes argilominerais. Estas interações podem alterar a estrutura dos poros e facilitar a passagem dos líquidos, de forma a influenciar a permeabilidade mais do que a própria mobilidade.
- Na análise da influência da constante dielétrica no valor da permeabilidade, observou-se para as amostras de solo com argilominerais expansivos um comportamento semelhante entre a permeabilidade à água e aos outros produtos (exceto o etanol). Entretanto, na presença de argilominerais pouco expansivos, a permeabilidade aos outros produtos (sem contar o etanol) quando comparada à permeabilidade à água teve um leve decréscimo. Acredita-se que a formação de tactóides (que facilitam a passagem dos líquidos orgânicos) descrita por Gilligan e Clemence (1984) explique o motivo pelo qual na presença de argilominerais expansivos os produtos tiveram sua permeabilidade mais alta e próxima ao valor da permeabilidade à água.
- Ao se comparar amostras de textura argilosa e não-argilosa percoladas por água praticamente não se observou diferença entre as permeabilidades alcançadas, mesmo tendo a água um alto valor de constante dielétrica. O contrário ocorreu para o etanol e para os outros produtos, para os quais houve diminuição da permeabilidade nas amostras de textura não-argilosa. Estes resultados também podem indicar uma possível formação de tactóides que facilitariam a passagem de líquidos orgânicos em solos com argilominerais.

- Ao se comparar os valores de permeabilidade intrínseca calculados a partir da permeabilidade à água com os valores de permeabilidade intrínseca calculados a partir da permeabilidade ao produto encontraram-se valores diferentes, ao contrário da teoria de Nutting (1930). Assim, na presença de argilominerais (expansivos ou pouco expansivos, pois nesta etapa foram analisadas todas as amostras de solo pareadas), a permeabilidade intrínseca, que é uma propriedade inerente ao meio, seria alterada de acordo com a polaridade do líquido permeante. Entretanto, é importante ressaltar que estas conclusões foram baseadas em cálculos que utilizaram valores de mobilidade do líquido permeado encontrados na literatura, e não medidos experimentalmente, o que também pode ter sido a causa das diferenças de permeabilidade intrínseca calculadas para o produto e para a água.
- Analisou-se também a teoria de Nutting (1930) através do cálculo do valor teórico do coeficiente de permeabilidade ao produto empregando-se a permeabilidade intrínseca relacionada à água. Nesta etapa, também foram empregados os valores de mobilidade do produto permeado encontrados na literatura. Assim, de acordo com os cálculos baseados nestes valores, para os produtos com baixa constante dielétrica (entre 2 e 4,5) os valores teóricos de permeabilidade ao produto foram, na maioria das vezes, inferiores aos experimentais, possivelmente devido à formação de tactóides, facilitando a passagem dos produtos, ou devido ao fato de que a permeabilidade intrínseca usada para o cálculo da permeabilidade teórica ao produto foi encontrada através da permeabilidade à água, que por ser mais polar que os produtos reage mais com os argilominerais e causa menor permeabilidade que os produtos (Nutting não considerou esta diferença de interação em seus cálculos). Além disso, na presença de argilominerais expansivos, os valores calculados para permeabilidade ao produto foram subestimados em relação aos valores medidos. Com isto, os resultados mostram que o emprego da Equação de Nutting pode não ser adequado para solos com argilominerais expansivos por não considerar a interação do argilomineral com o líquido percolado. Deve-se, porém, continuar este tipo de estudo, pois o fato da mobilidade dos produtos permeados não ter sido medida pode ter influenciado os resultados obtidos para a permeabilidade intrínseca de Nutting (1930).

Diante destas conclusões, verificou-se a importância da mobilidade do líquido na permeabilidade do solo, conforme observado por autores como Nutting (1930) e Caputo (1973). Entretanto, este parâmetro apresentou maior influência na ausência de argilominerais expansivos. Solos com argilominerais de alta expansibilidade tenderam a possuir permeabilidade influenciada também pela polaridade dos líquidos, representada pela constante dielétrica. Desta forma, se faz necessário que estes parâmetros sejam analisados em conjunto na avaliação da permeabilidade de solos providos de argilominerais, sendo também indicado que as características dos produtos permeados sejam medidas experimentalmente, de maneira a evitar imprecisões nos resultados obtidos. Desta forma, recomenda-se que a influência das

propriedades dos fluidos na permeabilidade dos solos continue sendo investigada em outros trabalhos, inclusive com o emprego de outras equações que analisem os fatores que influenciam a permeabilidade de solos argilosos. Além disso, recomenda-se também que os fatores granulometria, tipo de textura e porosidade do meio tenham sua influência à permeabilidade do meio investigada da mesma maneira que a constante dielétrica e a mobilidade dos fluidos.

6. BIBLIOGRAFIA

ADRIAN, D. **A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals**, Water Research, v.33, (11), 2469-2479, 1999.

AMORIM JUNIOR, C. J. de. **Avaliação dos critérios de impermeabilização de bacias de contenção da norma ABNT NBR 17505-2/2006 para terminais de armazenamento de petróleo e derivados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2007.

ANDRADE, D. F.; OGLIARI, P. J. **Estatística básica aplicada às ciências agrônômicas e biológicas (com noções de experimentação)**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis**. Parte 1: Armazenagem em tanques estacionários. NBR 17505-1. Agosto de 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis**. Parte 2: Armazenamento em tanques e em vasos. NBR 17505-2. Agosto de 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Solos - Análise Granulométrica**. NBR 7181. Dezembro de 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Solos e Rochas**. NBR-6502. 1995.

BARROS, A. R. B. **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes**. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BROWN, K. W.; THOMAS, J. C. **Conductivity of three commercially available clays to petroleum products and organic solvents**. J. of Hazardous Wastes, v.1. 1984. p. 545-553.

BUDHU, M.; GIESE JR., R. F.; CAMPBELL, G.; BAUMGRASS, L. **The permeability of soils with organics fluids**. Canadian Geotechnical Journal, v. 28, 1991; p. 140-147.

BUREAU OF PUBLIC ROADS. **Traffic Assignment Manual**, US Department of Commerce, Washington DC, EUA. 1964.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos Solos e Suas Aplicações**. Vol. 1, 3ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos e Científicos S.A., 1973.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relação de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo**. Novembro de 2006. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp. Acesso em: agosto de 2007.

DREVER, JI.. **The geochemistry of natural waters**. Prentice-Hall, 1982

ESLINGER; PEAVER. **Clay minerals for petroleum geologists and engineers**, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA. 1988.

FERNANDEZ, F.; QUIGLEY, R. W. **Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons**. Canadian Geotechnical Journal, v. 22; 1985., p. 205-214.

GAMEIRO, M. G. **Avaliação de métodos para obtenção dos fatores “I” e “s” da EUPS numa microbacia, via geoprocessamento e banco de dados**. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. São José dos Campos, 2003.

GHILDYAL, B. P.; TRIPATHI, R. P. **Soil Physics**. New York: John Wiley, 1987. 656 p.

GILLIGAN, E. D.; CLEMENCE, S. P. **Fabric and engineering behavior of organicsaturated clays**. Bulletin of the Association of Engineering Geologists, v. 21. 1984, p. 515-529.

GRIM, R. E; **Applied Clay Mineralogy**, New York: McGraw-Hill Book Company. 1962; 422 p.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R., **Física II**. Vol 1, Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora, S.A. 1979. 383 p.

JURY, W., WILFORD, R.G., WALTER, H.G; **Soil physics**. New York: John Wiley & Sons. Inc. 328 p. 1991

KINSKY, J., FRYDMAN, S., AND ZASLAVSKY, D. **The effect of different dielectric liquids on the engineering properties of clay**. Proceedings, 4th Asian regional Conference on SMFE, v. 1, 1971 p. 369-372.

- KRAUSKOPF, K. B. **Introdução à Geoquímica**. São Paulo: Editora Polígono, 1972.
- LAGE, E. M. **Termoquímica de Interações Ácido-Base Envolvendo Soluções e Superfícies Sólidas: Cálculo em Titulações Calorimétricas**. 82 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1995.
- LAMBE, T. W. & WHITMAN R. V. **Soil Mechanics, SI version**. John Wiley & Sons, Inc., Singapura, 1969. 553 p.
- MACAMBIRA, I. Q. **Comportamento Hidráulico de alguns solos lateríticos para uso como barreira impermeável**. 140 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia). Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002.
- McWHORTER, D. B.; SUNADA D. K. **Ground-Water Hydrology and Hydraulics**. Colorado: Water Resources Publications, 1997. 290 p.
- MELEGARI, S. P. **Eficiência das bacias de contenção em áreas de armazenamento de petróleo e derivados em caso de derramamentos superficiais**. 62 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2005.
- MEERDINK, J. S; BENSON; C. H.; & KHIRI, M. V. **Unsaturated hydraulic conductivity of two compacted barrier soils**. J. Geotech. Engrg, ASCE, 122 (7), 1996; p. 565-576.
- MESRI, G.; OLSON, R. E. **Mechanisms controlling the permeability of clays**. Clays and Clay Minerals, v. 19. 1971.p. 151-158.
- MINET, J. **Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides**. 168 f. Tese (Doutorado em Ciências). Université de Paris-Sud. UFR Scientifique d'Orsay. Paris, 2003.
- NADEAU, P.H. **Fundamental particles: An informal history**. Clay Minerals, 34, 1999.
- NERY, G. G; **Estudo da Eficiência na Filtração Osmótica da Bentonita e Folhelhos Triturados da Formação Candeias, Bacia do Reconcavo, Bahia, Brasil**, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia - UFBA, Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geologia, Salvador BA. 80 p.; 1989.
- NUTTING, P.G. Physical analysis of oil sands. **Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.** v. 14, 1930; p. 1337-1349.

OLIVEIRA, J. C. S. **Contaminação de sedimentos argilosos por combustíveis automotivos. Problema de avaliação da permeabilidade.** 102 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2001.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **El agua, una responsabilidad compartida.** 2º Informe das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos no Mundo. 2006. Disponível em: http://www.unesco.org/water/wwap/index_es.shtml. Acesso em: 15 de setembro de 2007.

PRADO, H. **Manual de classificação de solos do Brasil.** 2. ed. Jaboticabal, FUNEP, 1995. 197p.

RIZZO, R. P.; RIBEIRO R. A. V.; LOLLO, J. A. **Condutividade Hidráulica de Barreiras de Proteção Produzidas com Solo Arenoso Estabilizado Quimicamente.** Holoh Environment, v4, n.2, 2004, p.114.

SANTOS, P. S. **Tecnologia das Argilas.** São Paulo, SP Editora da Universidade de São Paulo, 1975. 802 p.

SOUSA PINTO, C. **Sobre as edificações de Controle de Compactação das Barragens de Terra.** VII SNGB, v 2, tema 3. 1971

TERZAGHI, K. **Mecânica Teórica de Suelos.** 1945.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **FY 2006 Semi-Annual End-of-Year Activity Report.** Memorandum, November 14, 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/swrust1/cat/ca_06_34.pdf>. Acesso em: 08 outubro 2007.

VARGAS, M. **Introdução a Mecânica dos Solos.** São Paulo: McGraw-Hill Book Company, 1981.

ANEXOS

ANEXOS 01 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE PERMEABILIDADE AO PRODUTO E À ÁGUA.

ANEXOS 02- RESULTADOS DE PERMEABILIDADE INTRÍNSECA.

ANEXOS 03 - RESULTADOS DE PERMEABILIDADE EXPERIMENTAL E TEÓRICA AO PRODUTO.

ANEXOS 01 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE PERMEABILIDADE AO PRODUTO E À ÁGUA.

Tabela 1 - Resultados de permeabilidade (K) das amostras de solo.

Produto percolado	K prod. (cm/s)	K água (cm/s)
Petróleo	3,5E-06	3,0E-05*
	1,4E-06	4,0E-05*
	5,9E-06	-
Diesel	7,8E-06	4,0E-05*
	1,1E-04	2,0E-05*
	8,8E-05	-
Gasolina	1,2E-06	2,0E-05*
	4,3E-05	2,0E-05*
	5,4E-05	-
Gasolina	4,8E-06	3,0E-06*
	1,1E-04	1,0E-07*
	8,4E-06	-
Gasolina	8,6E-06	2,0E-05*
	4,4E-06	1,0E-05*
	3,1E-05	-
Petróleo	3,8E-06	1,0E-05*
	4,2E-06	2,0E-06*
	2,8E-06	-
Óleo Combustível	< 1,0E-08	2,0E-05*
	< 1,0E-08	2,0E-04*
	< 1,0E-08	-
Óleo Combustível	< 1,0E-08	1,0E-04*
	< 1,0E-08	1,0E-04*
	< 1,0E-08	-
Gasolina	1,3E-05	2,0E-05*
	3,8E-06	2,0E-05*
	9,4E-05	-
Diesel	4,7E-05	4,0E-06*
	5,4E-07	1,0E-07*
	8,1E-05	-
Diesel	2,5E-06	3,0E-06*
	6,7E-05	7,0E-08*
	-	-
Óleo Combustível	< 1,0E-08	1,0E-06*
	< 1,0E-08	2,0E-05*
	< 1,0E-08	-
Diesel	2,1E-06	-
	-	-
	-	-
	3,5E-06	1,0E-05*
	4,8E-06	1,0E-05*
	2,0E-06	-
	1,1E-05	2,0E-05*

*amostras coletadas pelo IPT. Estas amostras não correspondem às amostras percoladas por produtos, e por isso foram denominadas de amostras não-pareadas.

Produto percolado	K prod. (cm/s)	K água (cm/s)
Diesel	1,2E-05	2,0E-05*
Diesel	5,5E-06	-
Diesel	5,9E-06	5,0E-05*
	3,8E-05	2,0E-05*
	9,4E-05	-
Óleo combustível	<1,0E-08	2,0E-04*
		3,0E-05*
Óleo combustível	<1,0E-08	3,0E-05*
		3,0E-04*
Óleo combustível	<1,0E-08	4,0E-07*
		5,0E-06*
Óleo combustível	<1,0E-08	5,0E-06*
		5,0E-06*
Óleo combustível	<1,0E-08	1,0E-05*
		2,0E-06*
Diesel	1,1E-06	4,0E-04*
		3,0E-05*
Diesel	8,0E-05	3,0E-07*
		1,0E-05*
Diesel	6,7E-05	1,0E-04*
		2,0E-03*
Diesel	8,7E-04	2,4E-06
	6,6E-05	-
	5,0E-05	-
Diesel	6,3E-05	-
	3,3E-04	4,8E-06
	1,3E-04	1,2E-06
	3,3E-05	-
Gasolina	3,5E-05	3,4E-06
	3,4E-04	-
	3,6E-06	-
Diesel	5,9E-06	-
	1,3E-05	-
	2,3E-05	-
	5,5E-05	1,6E-06
Álcool (etanol)	1,8E-05	-
	3,9E-05	-
	3,0E-05	-
	4,0E-05	-
	3,1E-07	-
	5,9E-05	6,7E-06
	3,7E-05	-
	6,6E-05	4,4E-06

***amostras coletadas pelo IPT. Estas amostras não correspondem às amostras percoladas por produtos, e por isso foram denominadas de amostras não-parcadas.**

Produto percolado	K prod. (cm/s)	K água (cm/s)
Lubr. PNL 30	2,2E-05	
Lubr. PNM 55	3,1E-05	
Lubr. PNM 80	2,6E-05	
Lubr. PNM 80		1,6E-04
Lubr. PNL 30	8,8E-06	
Diesel	1,9E-04	
	4,3E-05	1,4E-04
	6,5E-04	
	3,6E-04	1,3E-04
	9,7E-04	
Nafta Petroquímica		
	4,9E-03	
Nafta Petroquímica		1,0E-08
	6,0E-04	
	1,8E-03	1,1E-04
		4,3E-05
Nafta Petroquímica	1,6E-03	3,1E-04
	1,2E-03	9,3E-06
	4,3E-03	
Nafta Petroquímica	9,9E-04	3,6E-05
		2,2E-04
	4,6E-04	
Diesel	5,9E-04	
	1,1E-03	4,3E-04
	7,8E-04	
	1,2E-04	
	8,0E-04	5,0E-04
Gasolina		1,0E-08
Gasolina	2,5E-04	
QVA-1	1,5E-03	4,9E-07
Gasolina		
Gasolina	1,4E-04	
Gasolina	2,8E-04	
Gasolina	9,0E-05	
		6,1E-05
	1,9E-03	
Diesel	>1,8E-08	
	2,2E-04	
	1,2E-04	
Gasolina	7,0E-05	3,5E-04

***amostras coletadas pelo IPT. Estas amostras não correspondem às amostras percoladas por produtos, e por isso foram denominadas de amostras não-pareadas.**

Produto percolado	K prod. (cm/s)	K água (cm/s)
Óleo Combustível	1,1E-08	9,5E-04
	1,2E-08	6,7E-04
	1,2E-08	-
	1,0E-08	-
Óleo Combustível	1,2E-08	-
	1,1E-08	-
	1,2E-08	-
	1,2E-08	-
Óleo Combustível	1,1E-08	-
	1,3E-08	-
	1,2E-08	-
	1,3E-08	-
Gasóleo	< 1,0E-08	-
	< 1,0E-08	-
	< 1,0E-08	-
	< 1,0E-08	-
Óleo Combustível	1,4E-08	-
	1,2E-08	-
	1,3E-08	5,7E-05
	1,3E-08	-
	1,1E-08	6,4E-05
Gasóleo	< 1,0E-08	-
	< 1,0E-08	1,4E-03
	< 1,0E-08	-
Óleo Combustível	1,4E-08	6,7E-05
	1,3E-08	-
	1,3E-08	-
Óleo Combustível	1,0E-08	-
	1,2E-08	-
	1,3E-08	-
	1,1E-08	-
	1,3E-08	9,8E-05
Gasolina	2,4E-05	-
	2,4E-05	-
	5,4E-04	-
	2,1E-05	-
Gasolina	9,4E-06	8,3E-07
	1,2E-05	-
	1,9E-05	-
	3,9E-04	-
	1,9E-04	-
Gasolina	2,5E-05	9,4E-06
	1,0E-05	-
	2,9E-06	-
	8,0E-05	-
	2,6E-04	-
	2,7E-04	-
	-	7,0E-05

*** amostras coletadas pelo IPT. Estas amostras não correspondem às amostras percoladas por produtos, e por isso foram denominadas de amostras não-pareadas.**

Produto percolado	K prod. (cm/s)	K água (cm/s)
Diesel	3,7E-07	2,4E-06
	3,0E-06	4,8E-05
	1,0E-05	8,2E-05
	4,2E-06	6,1E-05
	5,6E-08	1,7E-08
	4,5E-08	1,3E-08
	1,5E-07	6,1E-07
Diesel	5,6E-08	1,7E-08
	1,9E-05	2,4E-05
	8,2E-07	1,1E-04
	1,6E-06	3,8E-04
	4,5E-06	1,2E-05
	2,6E-07	1,9E-06
	1,4E-06	9,2E-04
Álcool	1,9E-06	9,4E-05
	1,3E-07	6,6E-07
	1,6E-06	1,7E-04
	1,6E-06	5,3E-04
	1,2E-06	8,9E-05
	4,3E-07	1,2E-06
	2,5E-07	2,4E-06
Gasolina	5,2E-06	1,7E-06
	3,0E-05	7,3E-06
	1,7E-04	1,3E-06
	5,3E-05	1,2E-05
	8,4E-06	7,2E-06
	1,8E-03	1,6E-04
	4,7E-06	1,2E-05
Óleo Combustível	1,0E-08	4,4E-06
	1,0E-08	1,0E-06
	1,0E-08	3,8E-06
	1,0E-08	4,4E-05
	1,0E-08	4,3E-06
	1,0E-08	3,4E-06
	1,0E-08	5,0E-05
Diesel	1,4E-07	1,7E-06
	3,1E-06	1,8E-06
	1,6E-04	3,1E-05
	1,0E-06	4,2E-06
	1,2E-05	6,5E-04
	1,5E-07	1,1E-05
	4,8E-08	3,5E-06

*** amostras coletadas pelo IPT. Estas amostras não correspondem às amostras percoladas por produtos, e por isso foram denominadas de amostras não-pareadas.**

Produto percolado	k prod. (cm/s)	Produto Percolado(2)	K prod. (cm/s)	K água (cm/s)
MTBE	3,4E-04	Gasolina	1,20E-04	7,02E-05
	1,16E-06		4,23E-05	2,82E-07
	5,42E-05		8,93E-04	4,15E-06
	1,54E-06		3,18E-05	7,35E-08
	6,38E-06		2,21E-05	1,40E-06
	1,96E-06		4,13E-05	3,27E-07
Diesel	1,26E-05			1,83E-04
	5,58E-06			5,38E-07
	2,19E-05			3,58E-07
	2,05E-05			1,54E-07
	7,54E-06			1,31E-07
	1,89E-06			1,53E-07
	6,52E-06			5,34E-05
Diesel	2,22E-03			6,22E-04
	7,12E-05			4,66E-05
	4,71E-05			1,76E-05
	1,01E-04			1,36E-04
	8,19E-04			1,20E-03
	1,12E-06			3,72E-07
	1,22E-04			1,53E-05
	9,27E-06			1,83E-07
Gasolina	2,10E-04			2,11E-04
	1,72E-04			4,71E-04
	1,30E-03			7,41E-04
	1,37E-06			2,68E-07
	5,06E-04			3,44E-04
	1,29E-04			3,72E-05
	9,40E-04			8,56E-05
Diesel	1,31E-04			8,36E-04
	9,57E-05			2,01E-05
	7,66E-05			1,28E-04
	3,76E-05			2,11E-04
	1,04E-04			1,29E-05
	1,02E-05			1,74E-05
	5,10E-05			2,72E-04
	7,44E-05			2,26E-04
Diesel	5,64E-07			2,09E-07

* amostras coletadas pelo IPT. Estas amostras não correspondem às amostras percoladas por produtos, e por isso foram denominadas de amostras não-pareadas.

ANEXOS 02 - RESULTADOS DE PERMEABILIDADE INTRÍNSECA.

Tabela 2-Resultados do cálculo da permeabilidade intrínseca (k)

Produto percolado	k produto (cm ²)	k água (cm ²)
Diesel	4,0E-08	1,9E-11
Diesel	1,5E-08	4,0E-11
Diesel	5,9E-09	9,7E-12
Gasolina	1,9E-10	2,8E-11
Diesel	2,5E-09	1,3E-11
Etanol	9,1E-10	5,6E-11
Etanol	1,0E-09	3,6E-11
Diesel	2,0E-09	1,1E-09
Diesel	1,7E-08	1,1E-09
Nafta Petroquímica	3,0E-08	8,8E-10
Nafta Petroquímica	2,6E-08	2,5E-07
Nafta Petroquímica	1,9E-08	7,7E-11
Nafta Petroquímica	1,6E-08	2,9E-10
Diesel	4,9E-08	3,6E-09
Diesel	3,7E-08	4,1E-09
QVA-1	1,7E-08	4,0E-12
Gasolina	3,9E-10	2,9E-07
óleo combustível	3,7E-10	7,8E-09
óleo combustível	4,1E-10	5,6E-09
óleo combustível	4,5E-10	4,7E-10
óleo combustível	3,8E-10	5,3E-10
óleo combustível	4,7E-10	5,6E-10
óleo combustível	4,4E-10	8,1E-10
gasolina	5,3E-11	4,6E-12
gasolina	0	0

Produto percolado	<i>k</i> produto (cm²)	<i>k</i> água (cm²)
Diesel	1,7E-11	1,9E-11
Diesel	1,4E-10	3,9E-10
Diesel	4,7E-10	6,8E-10
Diesel	1,9E-10	5,0E-10
Diesel	2,6E-12	1,4E-13
Diesel	2,1E-12	1,0E-13
Diesel	6,7E-12	5,0E-12
Diesel	2,6E-12	1,4E-13
Diesel	8,9E-10	2,0E-10
Diesel	3,8E-11	9,1E-10
Diesel	7,2E-11	3,1E-09
Diesel	2,1E-10	9,6E-11
Diesel	1,2E-11	1,6E-11
Diesel	6,5E-11	7,6E-09
Etanol	2,9E-11	7,8E-10
Etanol	2,1E-12	5,5E-12
Etanol	2,5E-11	1,4E-09
Etanol	2,5E-11	4,4E-09
Etanol	1,9E-11	7,3E-10
Etanol	6,7E-12	1,0E-11
Etanol	3,9E-12	1,9E-11
gasolina	2,9E-11	1,4E-11
gasolina	1,7E-10	6,0E-11
gasolina	9,5E-10	1,1E-11
gasolina	3,0E-10	9,7E-11
gasolina	4,7E-11	6,0E-11
gasolina	1,0E-08	1,3E-09
gasolina	2,6E-11	1,0E-10
Diesel	6,3E-12	1,4E-11
Diesel	1,4E-10	1,5E-11
Diesel	7,2E-09	2,6E-10
Diesel	4,7E-11	3,4E-11
Diesel	5,4E-10	5,4E-09
Diesel	7,0E-12	8,7E-11
Diesel	2,2E-12	2,8E-11

Produto percolado 01	<i>k</i> produto 01 (cm²)	<i>k</i> água (cm²)	Produto percolado 02	<i>k</i> produto 02 (cm²)
MTBE	-	5,8E-10	gasolina	6,7E-10
MTBE	-	2,3E-12	gasolina	2,4E-10
MTBE	-	3,4E-11	gasolina	5,0E-09
MTBE	-	6,1E-13	gasolina	1,8E-10
MTBE	-	1,2E-11	gasolina	1,2E-10
MTBE	-	2,7E-12	gasolina	2,3E-10
Diesel	5,8E-10	1,5E-09	-	-
Diesel	2,6E-10	4,4E-12	-	-
Diesel	1,0E-09	3,0E-12	-	-
Diesel	9,5E-10	1,3E-12	-	-
Diesel	3,5E-10	1,1E-12	-	-
Diesel	8,7E-11	1,3E-12	-	-
Diesel	3,0E-10	4,4E-10	-	-
Diesel	1,0E-07	5,1E-09	-	-
Diesel	3,3E-09	3,8E-10	-	-
Diesel	2,2E-09	1,5E-10	-	-
Diesel	4,7E-09	1,1E-09	-	-
Diesel	3,8E-08	9,9E-09	-	-
Diesel	5,1E-11	3,1E-12	-	-
Diesel	5,6E-09	1,3E-10	-	-
Diesel	4,3E-10	1,5E-12	-	-
Gasolina	1,2E-09	1,7E-09	-	-
gasolina	9,6E-10	3,9E-09	-	-
gasolina	7,2E-09	6,1E-09	-	-
gasolina	7,6E-12	2,2E-12	-	-
gasolina	2,8E-09	2,8E-09	-	-
gasolina	7,2E-10	3,1E-10	-	-
gasolina	5,3E-09	7,1E-10	-	-
Diesel	6,0E-09	6,9E-09	-	-
Diesel	4,4E-09	1,7E-10	-	-
Diesel	3,5E-09	1,1E-09	-	-

Produto percolado 01	<i>k</i> produto 01 (cm²)	<i>k</i> água (cm²)	Produto percolado 02	<i>k</i> produto 02 (cm²)
Diesel	1,7E-09	1,7E-09	-	-
Diesel	4,8E-09	1,1E-10	-	-
Diesel	4,7E-10	1,4E-10	-	-
Diesel	2,3E-09	2,2E-09	-	-
Diesel	3,4E-09	1,9E-09	-	-
Diesel	2,6E-11	1,7E-12	-	-

ANEXOS 03- RESULTADOS DE PERMEABILIDADE EXPERIMENTAL E TEÓRICA AO PRODUTO.

Tabela 3-Resultados de permeabilidade experimental e teórica ao produto.

Produto percolado	Kexp (cm/s)	K teor (cm/s)	Diferença Kexp-Kprod
Diesel	8,7E-04	4,2E-07	8,7E-04
Diesel	3,3E-04	8,7E-07	3,3E-04
Diesel	1,3E-04	2,1E-07	1,3E-04
Gasolina	3,5E-05	5,0E-06	3,0E-05
Diesel	5,5E-05	2,9E-07	5,5E-05
etanol	5,9E-05	3,6E-06	5,5E-05
etanol	6,6E-05	2,3E-06	6,3E-05
Diesel	4,3E-05	2,4E-05	1,9E-05
Diesel	3,6E-04	2,3E-05	3,4E-04
Nafta Petroquímica	1,8E-03	5,4E-05	1,8E-03
Nafta Petroquímica	1,6E-03	1,5E-02	-1,4E-02
Nafta Petroquímica	1,2E-03	4,7E-06	1,2E-03
Nafta Petroquímica	9,9E-04	1,8E-05	9,8E-04
Diesel	1,1E-03	7,8E-05	9,8E-04
Diesel	8,0E-04	9,0E-05	7,1E-04
QVA-1	1,5E-03	3,5E-07	1,5E-03
Gasolina	7,0E-05	5,2E-02	-5,2E-02
óleo combustível	1,1E-08	2,2E-07	-2,1E-07
óleo combustível	1,2E-08	1,6E-07	-1,5E-07
óleo combustível	1,3E-08	1,4E-08	-6,7E-10
óleo combustível	1,1E-08	1,5E-08	-4,4E-09
óleo combustível	1,4E-08	1,6E-08	-2,4E-09
óleo combustível	1,3E-08	2,3E-08	-1,1E-08
gasolina	9,4E-06	8,3E-07	8,6E-06
gasolina	2,5E-05	1,4E-05	1,1E-05
Diesel	3,7E-07	4,2E-07	-5,6E-08
Diesel	3,0E-06	8,6E-06	-5,6E-06
Diesel	1,0E-05	1,5E-05	-4,5E-06
Diesel	4,2E-06	1,1E-05	-6,7E-06
Diesel	5,6E-08	3,1E-09	5,2E-08
Diesel	4,5E-08	2,2E-09	4,3E-08
Diesel	1,5E-07	1,1E-07	3,7E-08

Produto percolado	Kexp (cm/s)	K teor (cm/s)	Diferença Kexp-Kprod
Diesel	1,9E-05	4,3E-06	1,5E-05
Diesel	8,2E-07	2,0E-05	-1,9E-05
Diesel	1,6E-06	6,8E-05	-6,7E-05
Diesel	4,5E-06	2,1E-06	2,4E-06
Diesel	2,6E-07	3,5E-07	-8,4E-08
Diesel	1,4E-06	1,6E-04	-1,6E-04
etanol	1,9E-06	5,0E-05	-4,8E-05
etanol	1,3E-07	3,5E-07	-2,2E-07
etanol	1,6E-06	8,8E-05	-8,6E-05
etanol	1,6E-06	2,8E-04	-2,8E-04
etanol	1,2E-06	4,7E-05	-4,6E-05
etanol	4,3E-07	6,4E-07	-2,1E-07
etanol	2,5E-07	1,2E-06	-9,9E-07
gasolina	5,2E-06	2,4E-06	2,8E-06
gasolina	3,0E-05	1,1E-05	1,9E-05
gasolina	1,7E-04	2,0E-06	1,7E-04
gasolina	5,3E-05	1,7E-05	3,6E-05
gasolina	8,4E-06	1,1E-05	-2,3E-06
gasolina	1,8E-03	2,3E-04	1,6E-03
gasolina	4,7E-06	2,0E-05	-1,5E-05
Diesel	1,4E-07	3,0E-07	-1,6E-07
Diesel	3,1E-06	3,3E-07	2,8E-06
Diesel	1,6E-04	5,6E-06	1,5E-04
Diesel	1,0E-06	7,5E-07	2,7E-07
Diesel	1,2E-05	1,2E-04	-1,1E-04
Diesel	1,5E-07	1,9E-06	-1,7E-06
Diesel	4,8E-08	6,2E-07	-5,7E-07
MTBE	3,4E-04	1,1E-04	2,3E-04
MTBE	1,2E-06	4,6E-07	7,1E-07
MTBE	5,4E-05	6,7E-06	4,7E-05
MTBE	1,5E-06	1,2E-07	1,4E-06
MTBE	6,4E-06	2,3E-06	4,1E-06
MTBE	2,0E-06	5,3E-07	1,4E-06
Diesel	1,3E-05	3,3E-05	-2,0E-05

Produto percolado	Kexp (cm/s)	K teor (cm/s)	Diferença Kexp-Kprod
Diesel	5,6E-06	9,6E-08	5,5E-06
Diesel	2,2E-05	6,4E-08	2,2E-05
Diesel	2,1E-05	2,8E-08	2,0E-05
Diesel	7,5E-06	2,3E-08	7,5E-06
Diesel	1,9E-06	2,7E-08	1,9E-06
Diesel	6,5E-06	9,6E-06	-3,1E-06
Diesel	2,2E-03	1,1E-04	2,1E-03
Diesel	7,1E-05	8,4E-06	6,3E-05
Diesel	4,7E-05	3,2E-06	4,4E-05
Diesel	1,0E-04	2,4E-05	7,7E-05
Diesel	8,2E-04	2,2E-04	6,0E-04
Diesel	1,1E-06	6,7E-08	1,0E-06
Diesel	1,2E-04	2,7E-06	1,2E-04
Diesel	9,3E-06	3,3E-08	9,2E-06
Gasolina	2,1E-04	3,1E-04	-1,0E-04
gasolina	1,7E-04	7,0E-04	-5,2E-04
gasolina	1,3E-03	1,1E-03	2,0E-04
gasolina	1,4E-06	4,0E-07	9,7E-07
gasolina	5,1E-04	5,1E-04	-2,6E-06
gasolina	1,3E-04	5,5E-05	7,4E-05
gasolina	9,4E-04	1,3E-04	8,1E-04
Diesel	1,3E-04	1,5E-04	-1,9E-05
Diesel	9,6E-05	3,6E-06	9,2E-05
Diesel	7,7E-05	2,3E-05	5,4E-05
Diesel	3,8E-05	3,8E-05	-3,3E-07
Diesel	1,0E-04	2,3E-06	1,0E-04
Diesel	1,0E-05	3,1E-06	7,1E-06
Diesel	5,1E-05	4,9E-05	2,3E-06
Diesel	7,4E-05	4,0E-05	3,4E-05
Diesel	5,6E-07	3,7E-08	5,3E-07

Produto percolado	Kexp (cm/s)	K teor (cm/s)	Diferença Kexp-Kprod
gasolina	1,2E-04	1,0E-04	1,6E-05
gasolina	4,2E-05	4,2E-07	4,2E-05
gasolina	8,9E-04	6,1E-06	8,9E-04
gasolina	3,2E-05	1,1E-07	3,2E-05
gasolina	2,2E-05	2,1E-06	2,0E-05
gasolina	4,1E-05	4,8E-07	4,1E-05